

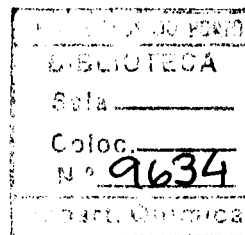
Andrea da Conceição Ferreira Carneiro

Licenciada em Química, Universidade do Minho

**Filmes Poliméricos do Tipo [M(salen)]
Funcionalizados
para o Reconhecimento de Cátions Representativos**



*Dissertação submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto
para obtenção do grau de Doutor em Química*



U. PORTO
FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

Porto
Dezembro 2005

Ao Mário

*Aos Meus Pais
e Irmão*

AGRADECIMENTOS

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) e ao Fundo Social Europeu (FSE) pelo apoio financeiro no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio, sob a forma de uma bolsa de Doutoramento.

Ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto por me ter aceite como aluna de Doutoramento.

À Doutora Ana Cristina Freire, minha orientadora, a disponibilidade, empenho e o apoio prestado durante a execução experimental e a elaboração deste trabalho.

Ao Professor Doutor Baltazar de Castro, por me ter aceite no seu grupo de investigação, assim como o incentivo sempre demonstrado.

To Professor A. R. Hillman, for fruitful discussions and sharing of his invaluable expertise in the field on polymeric films.

To Professor Paul Christensen, the use of the FTIR spectrometer in his laboratory and his patience and help during my stay in Newcastle.

Ao Mário, o apoio no desenho das estruturas químicas assim como na elaboração dos índices e bibliografia.

À Rosa Bessada e à Sónia Monteiro, pelo apoio na parte experimental de voltametria cíclica.

À Sónia Patrício e ao Bruno Jarrais, pela síntese de alguns complexos.

Ao Peter Eaton, pela obtenção das imagens e AFM.

Ao Nuno Mateus, pela tradução do resumo para Francês.

A todos os meus colegas de laboratório e de gabinete, pela boa disposição e alegria com que animam o dia a dia de trabalho.

A toda a minha família, por todo o apoio e incentivo demonstrado ao longo da realização deste trabalho.

Ao Mário, por todo o apoio, incentivo e pelas valiosas discussões científicas ao longo da execução do trabalho experimental, assim como pela paciência e dedicação durante a escrita da tese.

RESUMO

O trabalho apresentado nesta dissertação teve como objectivo a modificação de interfaces sólidas com filmes poliméricos baseados nos complexos do tipo *salen*, $[M(3\text{-MeOsaltMe})]$ em que $M = \text{Ni(II)}$ e Cu(II) , e a avaliação das suas propriedades de reconhecimento na presença de catiões dos grupos I e II.

Prepararam-se e caracterizaram-se os complexos $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ e $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ a partir da base de Schiff funcionalizada com grupos metoxilo no fragmento de aldeído, $\text{H}_2(3\text{-MeOsaltMe})$; estes grupos juntamente com os átomos de oxigénio ligados ao centro metálico formam um local receptor do tipo pseudo coroa. Os filmes poliméricos foram preparados em eléctrodos de platina por electropolimerização oxidativa de soluções de complexos em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN . No sentido de se avaliarem as alterações nas propriedades físico-químicas dos filmes quando existem catiões no seu interior, estes foram estudados na ausência e na presença dos catiões Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ba^{2+} por diferentes técnicas (electroquímicas, gravimétricas, de análise superficial e espectroscópicas).

Os estudos electroquímicos foram efectuados por voltametria cíclica, a filmes preparados com diferentes espessuras, e os resultados voltamétricos adquiridos em solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN mostraram que ambos os filmes, de níquel e cobre, apresentam um comportamento electroquímico estável com um processo de oxidação baseado no ligando. Após a adição dos diversos catiões sob a forma de sais de perclorato à solução de electrólito de suporte, observaram-se alterações significativas das propriedades voltamétricas dos filmes. Genericamente, ocorre a diminuição de intensidade de corrente dos picos anódicos originais e o aparecimento de um novo pico anódico, que aumenta de intensidade com o aumento da concentração do catião em solução; na parte catódica dos voltamogramas cíclicos as alterações foram menos significativas. O valor de potencial ao qual surge o novo pico anódico é dependente do catião: os catiões do grupo II foram os que apresentaram o novo pico anódico a potenciais mais positivos e maiores alterações nos voltamogramas cíclicos, pelo que se conclui que estes filmes apresentam selectividade relativamente à carga dos catiões. Verificou-se ainda que a grandeza da resposta observada na presença de catiões é dependente da espessura dos filmes, assim como da concentração de catião em solução.

Os estudos efectuados por microbalança de cristal de quartzo sob controlo electroquímico (EQCM) durante o varrimento potenciodinâmico dos filmes mostraram que na ausência de catiões a compensação de carga é feita pelos iões ClO_4^- , mas quando existem catiões no interior do filme há uma alteração das espécies que são transferidas, sendo os catiões existentes no interior do filme as espécies maioritariamente responsáveis pela compensação de carga; exceptua-se o filme contendo catião K^+ .

A análise superficial efectuada aos filmes por XPS, mostrou também a existência de catiões Ba^{2+} , Mg^{2+} e K^+ nos filmes. Por sua vez, não se detectaram diferenças na morfologia dos filmes na ausência e na presença de catiões; o estudo efectuado *ex situ* por SEM e AFM mostrou uma morfologia irregular com uma estrutura do tipo granular.

Os estudos espectroscópicos *in situ* efectuados por Uv-Vis e por FTIR, mostraram haver deslocamentos nos valores de energia de bandas específicas para os filmes na presença de catiões no estado reduzido; no entanto, no estado oxidado os filmes apresentaram propriedades espectroscópicas semelhantes na ausência e na presença de catiões, confirmando-se a saída dos catiões do filme durante o processo de oxidação.

O varrimento potenciodinâmico de um filme contendo catiões, em solução de electrólito de suporte isenta de catiões, origina as características voltamétricas, estruturais e espectroscópicas do filme original, pelo que se conclui que o processo de reconhecimento apresentado pelos filmes é reversível, podendo estes serem reutilizados. Confirmou-se pelos resultados de XPS e FTIR que o local receptor dos catiões no filme é a pseudo coroa existente na estrutura dos monómeros, e ainda pelos resultados obtidos com filmes de poli[M(saltMe)] não funcionalizados, que não apresentaram variação das propriedades electroquímicas e gravimétricas na presença de catiões.

A preparação de filmes na presença dos percloratos dos catiões foi também possível; no entanto, os filmes de níquel preparados na presença de catião bário apresentaram uma menor espessura claramente observada nas imagens microscópicas.

ABSTRACT

The aim of the work presented in this dissertation was the modification of solid interfaces with polymer films derived from functionalized *salen* complexes, $[M(3\text{-MeOsaltMe})]$, $M = \text{Ni}$ and Cu , and evaluation of their recognition properties towards groups I and II cations.

The complexes $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ and $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ were synthesized from the Schiff base functionalized with methoxyl groups in the aldehyde moiety, $\text{H}_2(3\text{-MeOsaltMe})$; these groups together with the oxygen atoms bound to the metal center form a pseudo crown, which can act as a receptor site for cations. The polymer films were deposited in Pt electrodes by oxidative electropolymerization of the complexes in $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN . In order to study the physical-chemical properties of the films in the absence and in the presence of the cations Li^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ba^{2+} , several techniques were used: electrochemical, gravimetric, superficial analyses and spectroscopic.

The electrochemical film characterisation was performed by cyclic voltammetry in films with different thickness. Both, nickel and copper films, are very stable and show a ligand based redox process. Upon addition of cations to the supporting electrolyte solution, there were significative changes in the cyclic voltammograms. Generally, there was a decrease in the anodic peak current and a new anodic peak appeared which increased in intensity with the increasing amount of cation in solution; in the cathodic sweep there were no significative changes. The new peak potential depends on cation: group II cations showed a more positive potential peak and the highest changes in the cyclic voltammograms, so it was concluded that the polymer films show charge selectivity. The changes observed in the cyclic voltammograms upon the addition of cations depend on the film thickness and on the cation concentration in the supporting electrolyte solution.

The EQCM studies showed that the charge compensation for the films without cations was achieved by the movement of ClO_4^- ions from the solution to the film; however, when there are cations within the polymer matrix, the charge compensation is made mainly by the egress of cationic species from the film.

XPS results showed the presence of cations within the polymer films. Furthermore, there were no detectable changes in the polymer morphology on going from the parent film to those with cations. The results obtained from SEM and AFM techniques showed an heterogeneous morphology with irregular patches with granular shape.

The spectroscopic data obtained through *in situ* Uv-Vis and FTIR techniques showed shifts in the band energies at 0 V (reduced state); however, in the oxidised state the film spectroscopic properties were similar in the absence and in the presence of cations, what confirmed the exit of cations from the film during oxidation.

The potential cycling of the film with cations in supporting electrolyte solution without cations, lead to the original voltammetric, structural and spectroscopic properties of the parent polymer, so it was concluded that the film recognition properties are reversible and the polymer films can be reused without losing their own properties. It was also confirmed by XPS and FTIR data that the pseudo crown is the receptor site for cations within the film; moreover the polymer poly[M(saltMe)] (without pseudo crown) did not show any change in the voltammetric and gravimetric responses in the presence of cations.

The film deposition in the presence of cations was also studied and stable films were also obtained; however the preparation of nickel films in the presence of barium cations led to very thin films, clearly observed in the microscopic images.

RÉSUMÉ

Le travail présenté dans cette dissertation a eu comme objectif la modification d'interfaces solides avec des films polymériques ayant comme base des complexes du type *salen*, $[M(3\text{-MeOsaltMe})]$ où $M = \text{Ni(II)}$ et Cu(II) , ainsi que l'évaluation de leur propriété d'identification en présence de cations des groupes I et II.

Les complexes $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ et $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ ont été préparés et caractérisés à partir de la base de Schiff fonctionnalisée avec des groupes metoxil dans le fragment de l'aldéhyde, $\text{H}_2(3\text{-MeOsaltMe})$; ces groupes ainsi que les atomes d'oxygène liés au centre métallique forment un endroit récepteur du type pseudo couronne. Les films polymériques ont été préparés dans l'électrode de platine par electropolymérisation oxydative des solutions des complexes en $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN . Dans le sens d'évaluer les changements des propriétés físico-chimiques des films quand il y a des cations dans son intérieur, ceux-ci ont été étudié dans l'absence et en présence des cations Li^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ba^{2+} par des différentes techniques (électrochimique, gravimétrique, analyse superficielle et spectroscopique).

Les études électrochimiques ont été effectuées par voltamétrie cyclique, les films préparés avec différentes épaisseurs, et les résultats de voltamétrie acquis en solution $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN ont prouvé que les deux films, de nickel et de cuivre, présentent un comportement électrochimique régulier avec un processus d'oxydation basé sur le ligand. Après l'addition des divers cations sous la forme de sels de perchlorate à solution d'électrolyte de support, des changements significatifs ont été observé en ce qui concerne les propriétés voltamétriques des films. Génériquement, on observe la diminution de l'intensité de courant des pics anodiques originaux et l'apparition d'un nouveau pic anodique qui augmente d'intensité avec l'augmentation de la concentration du cation en solution; dans la partie cathodique des voltamogrammes cycliques les changements ont été moins significatifs. La valeur du potentiel à laquelle apparaît le nouveau pic anodique est dépendant du cation: les cations du groupe II ont été ceux qui ont présenté le nouveau pic anodique à des potentiels plus positifs et des plus grands changements dans les voltamogrammes cycliques, et donc concluant que ces films présentent une sélectivité relativement à la charge du cation. On a également vérifié que la grandeur de la réponse observée en présence de cations est dépendante de l'épaisseur des films, aussi bien que de la concentration de cation en solution.

Les études effectuées par la microbalance de cristal de quartz sous contrôle électrochimique (EQCM) pendant le balayage potentio-dynamique des films ont prouvé qu'en l'absence de cations, la compensation de charge est faite par les ions ClO_4^- , mais quand ils existent des cations à l'intérieur du film, il y a un changement des espèces qui sont transférées, étant les cations existants à l'intérieur du film l'espèce principale responsable de la compensation de charge; en exception du film qui contient le cation K^+ .

L'analyse superficielle effectuée aux films par XPS, a également montré l'existence de cations Ba^{2+} , Mg^{2+} et K^+ dans les films. Alternativement, des différences dans la morphologie des films en l'absence et en présence de cations n'avaient pas été détectées; l'étude *ex situ* effectuée par SEM et AFM a montré une morphologie irrégulière avec une structure du type granulaire.

Les études spectroscopiques *in situ* effectués par Uv-Vis et FTIR, ont montré qu'il y avait des déplacements dans les valeurs d'énergie des bandes spécifiques pour les films en présence de cations dans l'état réduit; cependant, dans l'état oxydé les films ont présenté des propriétés spectroscopiques similaires dans l'absence et en présence de cations, ce qui confirme la sortie des cations du film pendant le processus d'oxydation.

Le balayage potentio-dynamique d'un film contenant des cations, en solution d'électrolyte de support sans cations, origine les caractéristiques voltamétriques, structurales et spectroscopiques du film original, ce qui donc conclut que le processus d'identification présenté pour les films est réversible, pouvant ceux-ci être réutiliser. On a confirmé par les résultats de XPS et de FTIR que l'endroit de réception des cations dans le film est la pseudo couronne existante dans la structure des monomères, et aussi par les résultats obtenus avec les films du poli[M(saltMe)] non fonctionnalisé, qui n'ont pas présenté de variation des propriétés électrochimiques et gravimétrique en présence de cations.

La préparation des films en présence des perchlorates des cations a également été possible; cependant, les films de nickel préparé en présence de cation baryum ont présenté une plus petite épaisseur clairement observée dans les images microscopiques.

LISTA DE ABREVIATURAS

salen – termo utilizado como abreviatura das bases de Schiff com esfera de coordenação

N_2O_2 derivadas do salicilaldeído

SAM – monocamadas auto-montadas

TTF – tetrafulvaleno

OTS – n-octadeciltriclorosilano

TBAP – perclorato de tetrabutílamónio

TEAP – perclorato de tetraetilamónio

QCM – microbalança de cristal de quartzo

EQCM – microbalança de cristal de quartzo sob controlo electroquímico

Uv-Vis – espectroscopia de ultravioleta-visível

ITO – eléctrodo com óxido de índio e estanho

FTIR – espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

IRAV – vibrações de infravermelho activas

XPS – espectroscopia fotoelectrónica de raios X

SEM – microscopia electrónica de varrimento

AFM – microscopia de força atómica

STM – microscopia de túnel de varrimento

ICP-AES – espectroscopia de emissão atómica de indução acoplada de plasma

MS – espectrometria de massa

FAB – bombardeamento rápido de electrões

RMN- H^1 – espectrometria de ressonância magnética nuclear de protão

$E_{1/2}$ – potencial de meia onda

E_p – potencial de pico

i_p – intensidade de corrente de pico

v – velocidade de varrimento de potencial

D – coeficiente de difusão da espécie electroactiva

R – coeficiente de correlação linear

Γ – grau de cobertura electroactiva

Q – carga em C

δ – desvio químico

λ – comprimento de onda

ν – frequência de onda

$\bar{\nu}$ – número de onda

ÍNDICE GERAL

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	v
Résumé.....	vii
Lista de Abreviaturas	ix
Índice Geral.....	xi
Índice de Figuras.....	xvii
Índice de Tabelas.....	xxxiii
 CAPÍTULO 1 Reconhecimento Molecular em Interfaces Sólidas	27
1.1- Reconhecimento Molecular	3
1.2- Reconhecimento Molecular em Interfaces Sólidas	5
1.2.1- Interfaces Modificadas com Monocamadas	5
a) Interfaces com Monocamadas Electroactivas	6
b) Interfaces com Monocamadas Electroinactivas.....	9
c) Interfaces com Monocamadas como Canais de Iões.....	11
1.2.2- Interfaces Modificadas com Filmes Poliméricos.....	14
a) Filmes Poliméricos com Receptores Diversos.....	14
b) Filmes Poliméricos com Grupos Poliéter	18
1.3- Objectivo do Trabalho	26
 CAPÍTULO 2 Descrição das Técnicas Usadas	29
2.1- Voltametria Cíclica	31
2.1.1- Voltametria Cíclica - Aspectos Gerais	32
Sistema Reversível.....	33
Sistema Irreversível	34
Sistema Quasi-Reversível	34
2.1.2- Voltametria Cíclica de Eléctrodos com Espécies Electroactivas Adsorvidas.....	35
Grau de Oxidação de Filmes Poliméricos Depositados à Superfície de Eléctrodos	37
2.2- Microbalança de Cristal de Quartzo Sob Controlo Electroquímico.....	38
2.3- Espectroscopia de Ultravioleta-Visível sob Controlo Electroquímico em Modo de Transmitância ..	41
2.4- Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier sob Controlo Electroquímico em Modo de Reflectância.....	42
2.5- Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X.....	44
2.6- Microscopia Electrónica de Varrimento	45
2.7- Microscopia de Força Atómica	46
 CAPÍTULO 3 Execução Experimental	49

3.1-Preparação e Caracterização dos Complexos de Ni(II) e Cu(II)	51
3.1.1- Reagentes e Solventes	51
3.1.2- Síntese do Ligando e Respectivos Complexos	51
3.1.3- Caracterização Elementar e Espectroscópica dos Complexos	52
3.2-Preparação e Caracterização dos Filmes Poliméricos	53
3.2.1- Solventes e Reagentes	53
3.2.2- Voltametria Cíclica.....	53
a) Instrumentação Usada	53
b) Preparação dos Filmes Poliméricos	54
c) Voltametria Cíclica dos Filmes Poliméricos	55
d) Determinação do Grau de Oxidação dos Filmes Poliméricos.....	55
e) Determinação do Grau de Cobertura Electroactiva dos Filmes Poliméricos	55
f) Adição de Cátions Metálicos	56
3.2.3- Microbalança de Cristal de Quartzo sob Controlo Electroquímico	56
a) Instrumentação Usada	56
b) Preparação dos Filmes Poliméricos	57
c) Caracterização dos Filmes Poliméricos	58
d) Adição de Cátions Metálicos	58
3.2.4- Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X	58
a) Instrumentação Usada.....	59
b) Preparação das Amostras para Análise	59
3.2.5- Microscopia Electrónica de Varrimento	60
a) Instrumentação Usada.....	60
b) Preparação das Amostras para Análise	60
3.2.6- Microscopia de Força Atómica.....	61
a) Instrumentação Usada.....	61
b) Preparação das Amostras para Análise	61
3.2.7- Espectroscopia Electrónica de Ultravioleta-Visível in situ	62
a) Instrumentação Usada.....	62
b) Preparação dos Filmes Poliméricos	63
c) Caracterização dos Filmes Poliméricos	64
d) Adição de Cátions Metálicos	64
3.2.8- Espectroscopia de Infravermelho in situ com Transformada de Fourier	64
a) Instrumentação Usada.....	64
b) Preparação dos Filmes Poliméricos	66
c) Caracterização dos Filmes Poliméricos	66
d) Adição de Cátions Metálicos	67

CAPÍTULO 4 Preparação e Caracterização dos Filmes Poliméricos por Voltametria Cíclica.....	69
--	----

4.1-Preparação das Interfaces por Electropolimerização	71
4.2- Caracterização das Interfaces Modificadas por Voltametria Cíclica	74
4.2.1- Voltametria Cíclica dos Filmes Poliméricos	74
4.2.2- Determinação do Grau de Oxidação dos Filmes Poliméricos	77
4.2.3- Grau de Cobertura Electroactiva dos Filmes Poliméricos	78
4.2.4- Processo de Transporte de Carga nos Filmes Poliméricos	79
4.3- Conclusões	84
 CAPÍTULO 5 Reconhecimento Electroquímico de Catiões por Interfaces Modificadas com Poli[Ni(3-MeOsaltMe)].....	87
5.1- Adição de Catiões a Interfaces Modificadas com Poli[Ni(3-MeOsaltMe)]	89
5.2- Influência da Pseudo coroa no Processo de Reconhecimento.....	100
5.3- Preparação das Interfaces Modificadas com [Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Catiões	102
5.3.2- Influência dos Catiões na Preparação da Interface de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)]	104
5.3.3- Influência da Concentração de Catiões M^{2+} na Deposição dos Filmes	108
5.4- Remoção dos Catiões dos Filmes Poliméricos.....	113
5.5- Estudos a Potencial Constante na Presença de Catiões.....	115
5.6- Transferência de Carga nas Interfaces de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Catiões	118
5.7- Conclusões	128
 CAPÍTULO 6 Reconhecimento Electroquímico de Catiões por Interfaces Modificadas com Poli[Cu(3-MeOsaltMe)]	131
6.1- Adição de Catiões a Interfaces Modificadas com Poli[Cu(3-MeOsaltMe)].....	133
6.2- Influência da Pseudo Coroa no Processo de Reconhecimento.....	143
6.3- Preparação das Interfaces Modificadas com [Cu(3-MeOsaltMe)] na Presença de Catiões	145
6.3.1- Estudos de Reconhecimento em Solução	145
6.3.2- Preparação de Filmes de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Catiões	147
6.3.3- Influência da Concentração de Catiões M^{2+} na Deposição dos Filmes	151
6.4- Remoção dos Catiões dos Filmes Poliméricos de Poli[Cu(3-MeOsaltMe)]	155
6.5- Dinâmica do Processo de Transferência de Carga nas Interfaces de Poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na Presença de Catiões	157
6.6- Conclusões	165
 CAPÍTULO 7 Transferência de Espécies Químicas nos Filmes Poliméricos na Ausência e Presença de Catiões	167
7.1- Estudo de Filmes de Poli[M(3-MeOsaltMe)] (M= Ni e Cu) por EQCM em TBAP/CH ₃ CN.....	169
7.1.1- Deposição dos Filmes.....	169
a) Poli[Ni(3-MeOsaltMe)]	169
b) Poli[Cu(3-MeOsaltMe)]	171

7.1.2- Espécies Transferidas Durante o Processo de Oxidação dos Filmes de Poli[M(3-MeOsaltMe)] em TBAP/CH ₃ CN	174
a) Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em Solução de TBAP/CH ₃ CN	174
b) Poli[Cu(3-MeOsaltMe)] em Solução de TBAP/CH ₃ CN.....	176
7.2- Estudo de Filmes de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] por EQCM na Presença de Cátions	178
7.2.1- Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Ba(ClO ₄) ₂	178
7.2.2- Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Mg(ClO ₄) ₂	181
7.2.3- Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de LiClO ₄	183
7.2.4- Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de KClO ₄ /TBAP/CH ₃ CN	186
7.3- Efeito da Concentração de Cátion em Solução no Processo de Compensação de Carga dos Filmes	188
7.4- Influência da Pseudo Coroa no Reconhecimento Electroquímico	189
7.5- Estudo de Filmes de Poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na Presença de Ba(ClO ₄) ₂ por EQCM	192
7.6- Estudo da Remoção dos Cátions dos Filmes de Poli[M(3-MeOsaltMe)] por Varrimento Potenciodinâmico em TBAP/CH ₃ CN	195
7.7- Preparação de um Filme de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Ba(ClO ₄) ₂	196
7.8- Conclusões	199
CAPÍTULO 8 Caracterização Morfológica e Elementar dos Filmes Poliméricos.....	201
8.1- Caracterização dos Filmes por Espectroscopia Fotoelectrónica de Raios X	203
8.1.1- Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Ausência de Cátions	203
8.1.2- Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Cátions	205
8.2- Caracterização Morfológica dos Filmes por Microscopia Electrónica de Varrimento	209
8.3- Caracterização Morfológica dos Filmes por Microscopia de Força atómica	212
8.4- Conclusões	215
CAPÍTULO 9 Propriedades Electrónicas dos Filmes Poliméricos na Ausência e na Presença de Cátions	219
9.1- Propriedades Electrónicas dos Filmes de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Ausência e na Presença de Cátions	221
9.1.1- Deposição de Filmes de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e Caracterização em Solução de TBAP/CH ₃ CN.....	221
9.1.2- Caracterização de Filmes de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Cátions.....	225
a) Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Ba(ClO ₄) ₂ e Mg(ClO ₄) ₂	225
b) Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de LiClO ₄ ou KClO ₄	228
9.1.3- Análise e Atribuição das Bandas Electrónicas	230
9.1.4- Remoção dos Cátions de Filmes de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)]	238
9.1.5- Deposição de Filmes de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Ba(ClO ₄) ₂ ou Mg(ClO ₄) ₂	240
9.2- Propriedades Electrónicas dos Filmes de Poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na Ausência e na Presença de Cátions	244

9.2.1- Deposição de Filmes de Poli[Cu(3-MeOsaltMe)] e Caracterização em Solução de TBAP/CH ₃ CN	244
9.1.2- Caracterização de Filmes de Poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na Presença de Catiões	248
a) Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Ba(ClO ₄) ₂ e Mg(ClO ₄) ₂	248
b) Poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na Presença de LiClO ₄ ou KClO ₄	251
9.2.3- Análise e Atribuição das Bandas Electrónicas	254
9.3- Conclusões	259
CAPÍTULO 10 Caracterização dos Filmes Poliméricos por FTIR <i>in situ</i> na Ausência e na Presença de Catiões	261
10.1- Filme de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em Solução de TEAP/CH ₃ CN	263
10.2- Propriedades Estruturais de Filmes de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Catiões	268
10.2.1- Adição de Catiões	268
10.2.2- Processo de Oxidação em TEAP/CH ₃ CN na Presença de Catiões	270
10.3- Conclusões	274
CAPÍTULO 11 Considerações Finais	275
11.1- Conclusões Gerais	277
11.2- Perspectivas de Trabalho Futuro	279
CAPÍTULO 12 Bibliografia	281

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Estrutura química de dois éteres coroa, (a) benzo-15-coroa-5 e (b) benzo-18-coroa-6.	4
Figura 1.2: Complexação de diferentes éter coroa com diferentes catiões atendendo à relação tamanho iónico/diâmetro da coroa.	4
Figura 1.3: Esquema representativo da formação de uma monocamada funcionalizada com grupos fulareno..	9
Figura 1.4: Representação esquemática de um canal de iões na presença de uma molécula sonda aniónica em solução.	11
Figura 1.5: Estrutura dos complexos de níquel(II) e cobre(II). M= Ni, [Ni(3-MeOsaltMe)] e M= Cu, [Cu(3-MeOsaltMe)].usados neste trabalho.	26
Figura 1.6: Tamanho iónico relativo dos diferentes catiões usados neste trabalho.	27
Figura 2.1: Voltamograma cíclico típico de um processo electroquímico reversível, e representação dos parâmetros electroquímicos.	33
Figura 2.2: Voltamograma cíclico típico de um processo electroquímico irreversível.	34
Figura 2.3: Voltamograma cíclico típico de um processo electroquímico quasi-reversível.	35
Figura 2.4: Voltamograma cíclico típico de um processo electroquímico reversível de uma monocamada depositada à superfície do eléctrodo.	35
Figura 2.5: Representação esquemática de um oscilador de quartzo com um depósito de Pt.	39
Figura 2.6: Radiações emitidas pela amostra como resultado da interacção com um feixe de electrões.	45
Figura 3.1: Fotografia da célula electroquímica usada.	54
Figura 3.2: Fotografia da instrumentação usada nas experiências de microbalança de cristal de quartzo sob controlo electroquímico.	57
Figura 3.3: Fotografia da célula utilizada nos estudos de ultravioleta-visível realizados <i>in situ</i> sob controlo electroquímico.	63
Figura 3.4: Representação esquemática da célula utilizada nos estudos de FTIR sob controlo electroquímico, em modo de reflectância.	65
Figura 3.5: Representação esquemática do percurso do feixe de infravermelho, entre a fonte e o detector no modo de reflectância utilizado.	66

Figura 4.1: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir de soluções $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ 1 mmol dm^{-3} complexo/ CH_3CN a uma velocidade de varrimento de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ com um (a_1, b_1), cinco (a_2, b_2) e cinquenta ciclos (a_3, b_3) de varrimento de potencial. (a) $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ e (b) $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$.
* Primeiro ciclo de varrimento de potencial..... 72

Figura 4.2: Voltamogramas cíclicos adquiridos em solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e a uma velocidade de varrimento de potencial de $0,1 \text{ V s}^{-1}$, aos eléctrodos de Pt resultantes do varrimento das soluções dos complexos $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ (a) e $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ (b) com um (a_1, b_1), cinco (a_2, b_2) e cinquenta (a_3, b_3) ciclos de varrimento de potencial. * Primeiro ciclo de varrimento de potencial. 75

Figura 4.3: Representação gráfica do grau de cobertura electroactivo, em função do número de ciclos de varrimento de potencial usados na preparação de filmes de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ (○) e poli $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ (●). 78

Figura 4.4: Voltamogramas cíclicos das interfaces modificadas com poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ preparadas com um ciclo, $\Gamma = 4,8 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e cinquenta ciclos de varrimento de potencial, $\Gamma = 195 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b), obtidos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a várias velocidades de varrimento de potencial, $0,01, 0,02, 0,05$ e $0,10 \text{ V s}^{-1}$ (a_1, b_1) e $0,20, 0,50, 0,80$ e $1,0 \text{ V s}^{-1}$ (a_2, b_2). 80

Figura 4.5: Estudos dinâmicos das interfaces modificadas com poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ referentes à Figura 4.4. Representação de E_a e E_c vs $\log v$ (a_1, b_1) e representação de $\log i_a$ e i_c vs $\log v$ (a_2, b_2). Processo anódico (○) e processo catódico (●). 81

Figura 4.6: Voltamogramas cíclicos das interfaces modificadas com poli $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ com um ciclo, $\Gamma = 9,7 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e cinquenta ciclos de varrimento de potencial, $\Gamma = 526 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b), obtidos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a várias velocidades de varrimento; $0,01, 0,02, 0,05$ e $0,10 \text{ V s}^{-1}$ (a_1, b_1) e $0,20, 0,50, 0,80$ e $1,0 \text{ V s}^{-1}$ (a_2, b_2). 82

Figura 4.7: Estudos dinâmicos das interfaces modificadas com poli $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ referentes à Figura 4.6. Representação de E_a e E_c vs $\log v$ (a_1, b_1) e representação de $\log i_a$ e i_c vs $\log v$ (a_2, b_2). 83

Figura 5.1: Voltamogramas cíclicos de uma interface modificada com poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ preparada com um ciclo de varrimento de potencial ($\Gamma = 5,0 \text{ nmol cm}^{-2}$), adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ após adições sucessivas de $10,0 \mu\text{L}$ de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a $4,0 \text{ mL}$ de solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN 90

Figura 5.2: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} = 0,88 \text{ V}$ relativo aos voltamogramas cíclicos do filme de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ apresentado na Figura 5.1, em função do volume e do número de moles de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ adicionado a $4,0 \text{ mL}$ de electrólito de suporte presente na célula electroquímica. 91

Figura 5.3: Voltamogramas cíclicos de dois filmes de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ preparadas com: dez ciclos ($\Gamma = 46 \text{ nmol cm}^{-2}$) (a) e trinta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 128 \text{ nmol cm}^{-2}$) (b), adquiridos a $0,10 \text{ V}$

s ⁻¹ após adições sucessivas de 50 µL de uma solução 2,5 mmol dm ⁻³ Ba(ClO ₄) ₂ /0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN a 4,0 mL de solução 0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN.	91
Figura 5.4: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9$ V de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com diferentes Γ , em função do número de moles de Ba(ClO ₄) ₂ adicionado a partir de uma solução 2,5 mmol dm ⁻³	92
Figura 5.5: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9$ V de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com diferentes Γ , em função do número de moles de Ba(ClO ₄) ₂ adicionado a partir de uma solução 2,5 mmol dm ⁻³	93
Figura 5.6: Voltamogramas cíclicos adquiridos a 0,10 V s ⁻¹ a filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparados com 20 ciclos de varrimento de potencial, $\Gamma = 110$ nmol cm ⁻² (a) e $\Gamma = 100$ nmol cm ⁻² (b) após adições sucessivas de 50 µL de uma solução 2,5 mmol dm ⁻³ em Ba(ClO ₄) ₂ (a) e 5 µL de uma solução 0,1 mol dm ⁻³ em Ba(ClO ₄) ₂ (b) a 4,0 mL de electrólito de suporte presente na célula electroquímica.....	94
Figura 5.7: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9$ V de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com diferentes Γ , em função do número de moles de Ba(ClO ₄) ₂ adicionado a partir de uma solução 0,1 mol dm ⁻³ Ba(ClO ₄) ₂ /0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN.	95
Figura 5.8: (a) Voltamogramas cíclicos adquiridos a 0,10 V s ⁻¹ a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparado com 5 ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 26$ nmol cm ⁻²), após sucessivas adições de 25 ou 50 µL de uma solução 2,5 mmol dm ⁻³ em Mg(ClO ₄) ₂ . (b) Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9$ V de filmes com diferentes valores de Γ , em função do número de moles de Mg(ClO ₄) ₂ adicionado a partir de uma solução 2,5 mmol dm ⁻³	96
Figura 5.9: (a) Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9$ V de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com diferentes Γ , em função do número de moles de Mg(ClO ₄) ₂ adicionado a partir de uma solução 2,5 mmol dm ⁻³ . (b) Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9$ V apresentado por dois filmes com Γ semelhantes em função do número de moles de Mg(ClO ₄) ₂ adicionado a partir de soluções 2,5 mmol dm ⁻³ (●) e 0,1 mol dm ⁻³ (○).	96
Figura 5.10: Voltamogramas cíclicos adquiridos a 0,10 V s ⁻¹ a filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] após adições sucessivas de 50 µL de uma solução 2,5 mmol dm ⁻³ LiClO ₄ , $\Gamma = 23$ nmol cm ⁻² (a) e de 10 µL de uma solução 2,5 mmol dm ⁻³ KClO ₄ , $\Gamma = 39$ nmol cm ⁻² (c). Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,8$ V de filmes com diferentes valores de Γ , em função do número de moles de LiClO ₄ (b) e de KClO ₄ adicionado (d).	98
Figura 5.11: Valor máximo da intensidade de corrente do pico anódico usado na monitorização dos catiões, em função do grau de cobertura electroactiva (Γ) dos filmes. (a) Filmes na presença de Ba ²⁺ e Mg ²⁺ e (b) filmes na presença de Li ⁺ e K ⁺	99
Figura 5.12: Estrutura química dos complexos [Ni(3-MeOsaltMe)] (a) e [Ni(saltMe)] (b).	100

- Figura 5.13: Voltamogramas cíclicos de filmes de poli[Ni(saltMe)] preparadas com 10 ciclos de varrimento de potencial, adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN na ausência e na presença de $0,020 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (a), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (b), LiClO_4 (c) e KClO_4 (d). 101
- Figura 5.14: Representação da % de ocorrência das espécies em solução para o complexo [Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (a), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (b), LiClO_4 (c) e KClO_4 (d). (●) C livre, (○) $C.M^{x+}$, (□) $C_2.M^{x+}$ e (■) M^{x+} livre..... 103
- Figura 5.15: Voltamogramas cíclicos relativos ao varrimento potenciodinâmico com 1 ciclo a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ de uma solução 5 mmol dm^{-3} $\text{MClO}_4/1 \text{ mmol dm}^{-3}$ [Ni(3-MeOsaltMe)]/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN em que $M = \text{Ba}^{2+}$, Mg^{2+} , Li^+ ou K^+ , no intervalo de potencial $0,0$ a $1,3 \text{ V}$ ou $0,0$ a $1,5 \text{ V}$ no caso particular do complexo na presença de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 104
- Figura 5.16: Voltamogramas cíclicos dos eléctrodos resultantes do varrimento de soluções de complexo na presença de catião, Figura 5.13, adquiridos a uma velocidade de varrimento de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em soluções 5 mmol dm^{-3} $\text{MClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e no mesmo intervalo de potencial. 107
- Figura 5.17: Voltamogramas cíclicos relativos ao varrimento potenciodinâmico com vinte ciclos de uma solução $0,06 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/1 \text{ mmol dm}^{-3}$ complexo/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN (a) e $5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/1 \text{ mmol dm}^{-3}$ complexo/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN (b) adquiridos a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e no intervalo de potencial $0,0$ a $1,3 \text{ V}$. * Primeiro ciclo de varrimento de potencial 108
- Figura 5.18: Voltamogramas cíclicos do 1º (a) e 20º ciclo de varrimento de potencial (b) obtidos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e no intervalo de potencial $0,0$ a $1,3 \text{ V}$ de soluções 1 mmol dm^{-3} [Ni(3-MeOsaltMe)]/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ nas proporções complexo:bário de 1:0,06; 1:0,6 e 1:5. 109
- Figura 5.19: Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN das interfaces modificadas por varrimento de potencial de soluções de complexo com diferentes concentrações de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; (a) $0,06 \text{ mmol dm}^{-3}$ e (b) $5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$. * Primeiro ciclo de varrimento de potencial. 110
- Figura 5.20: (a) Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN de filmes poliméricos preparados com vinte ciclos de varrimento de potencial na presença de diferentes concentrações de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; $0,06 \text{ mmol dm}^{-3}$; $0,6 \text{ mmol dm}^{-3}$ e 5 mmol dm^{-3} . (b) Carga anódica dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 5.20 a). 111
- Figura 5.21: Carga anódica de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparados e caracterizados na ausência e na presença de $0,8 \text{ mmol dm}^{-3}$ ou 5 mmol dm^{-3} de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, em função do número de ciclos de varrimento de potencial usados na polimerização. 112
- Figura 5.22: Carga anódica de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparados e caracterizados na ausência e na presença de $0,8 \text{ mmol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou de $0,8 \text{ mmol dm}^{-3}$ de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, em função do número de ciclos de varrimento de potencial usados na polimerização. 112

- Figura 5.23: Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com diferentes espessuras que estiveram previamente na presença dos diferentes catiões; (a) $0,35 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($\Gamma = 33 \text{ nmol cm}^{-2}$), (b) $6,98 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ($\Gamma = 197 \text{ nmol cm}^{-2}$), (c) $0,30 \text{ mmol dm}^{-3}$ LiClO_4 ($\Gamma = 48 \text{ nmol cm}^{-2}$) e (d) $0,13 \text{ mmol dm}^{-3}$ KClO_4 ($\Gamma = 46 \text{ nmol cm}^{-2}$).114
- Figura 5.24: Voltamogramas cíclicos das interfaces modificadas apresentadas na Figura 5.23, adquiridos na ausência de catiões metálicos, na presença de catiões metálicos e após remoção dos catiões por varrimento em solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN115
- Figura 5.25: Voltamogramas cíclicos adquiridos a uma interface modificada com poli[Ni(3-MeOsaltMe)], $\Gamma = 56 \text{ nmol cm}^{-2}$, na ausência e na presença de $0,28 \text{ mmol dm}^{-3}$ (a) e $2,4 \text{ mmol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (c). Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN após acondicionamento na presença de catião bário durante 300 s a 0,0 V (b) e 0,6 V (d). * Último voltamograma cíclico registado.116
- Figura 5.26: Voltamogramas cíclicos adquiridos a uma interface modificada com poli[Ni(3-MeOsaltMe)], $\Gamma = 48 \text{ nmol cm}^{-2}$, na ausência e na presença de $2,4 \text{ mmol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (a, c). Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , após acondicionamento na presença de catião Ba^{2+} durante 300 s a 1,0 V (b) e 1,3 V (d).118
- Figura 5.27: Voltamogramas cíclicos de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparados com 1 ciclo, $\Gamma = 5,4 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a), e cinquenta ciclos, $\Gamma = 246 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b), adquiridos numa solução $0,23 \text{ mmol dm}^{-3}$ (a) e $16,7 \text{ mmol dm}^{-3}$ (b) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a várias velocidades de varrimento de potencial: 0,01, 0,02, 0,05 e $0,10 \text{ V s}^{-1}$ (a_1, b_1); 0,20, 0,50, 0,80 e $1,0 \text{ V s}^{-1}$ (a_2, b_2).119
- Figura 5.28: Estudos dinâmicos dos eléctrodos modificados com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de bário, referentes à Figura 5.24. (a_1, b_1) Representação de E_a e E_c vs $\log v$ e (a_2, b_2) representação de $\log i_a$ e i_c vs $\log v$120
- Figura 5.29: Voltamogramas cíclicos de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] $\Gamma = 23 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e $\Gamma = 186 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b), adquiridos numa solução $0,30 \text{ mmol dm}^{-3}$ (a) e $4,3 \text{ mmol dm}^{-3}$ (b) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a várias velocidades de varrimento de potencial: 0,01, 0,02, 0,05 e $0,10 \text{ V s}^{-1}$ (a_1, b_1); 0,20, 0,50, 0,80 e $1,0 \text{ V s}^{-1}$ (a_2, b_2).122
- Figura 5.30: Estudos dinâmicos dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] referentes à Figura 5.27 efectuados na presença de bário. Representação de E_a e E_c vs $\log v$ (a_1, b_1) e representação de $\log i_a$ e i_c vs $\log v$ (a_2, b_2).123
- Figura 5.31: Representação de E_a vs $\log v$ relativo a estudos dinâmicos efectuados a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de $0,8 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (○) e após remoção do catião do filme (●)...126

- Figura 5.32: Representação de $\log i_a$ vs $\log v$ relativos a estudos dinâmicos efectuados a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de $0,8 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba(ClO}_4)_2$ (○) e após remoção do catião do filme (●). 126
- Figura 6.1: Voltamogramas cíclicos de uma interface modificada com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparada com um ciclo de varrimento de potencial ($\Gamma = 11 \text{ nmol cm}^{-2}$), adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ após adições sucessivas de $10,0 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba(ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ a $4,0 \text{ mL}$ de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ 134
- Figura 6.2: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} = 0,90 \text{ V}$ relativo ao voltamograma cíclico do filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com $\Gamma = 11 \text{ nmol cm}^{-2}$, em função do volume e do número de moles de $\text{Ba(ClO}_4)_2$ adicionado a $4,0 \text{ mL}$ de electrólito de suporte presente na célula electroquímica. 135
- Figura 6.3: Voltamogramas cíclicos adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ a dois filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] $\Gamma = 575 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e $\Gamma = 369 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b) após adições sucessivas de $50 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ em $\text{Ba(ClO}_4)_2$ (a) e 10 e $50 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $\text{Ba(ClO}_4)_2$ (b), a $4,0 \text{ mL}$ de electrólito de suporte. 136
- Figura 6.4: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9 \text{ V}$ de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)], $\Gamma \sim 30 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e $\Gamma \sim 100 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b) em função do número de moles de $\text{Ba(ClO}_4)_2$ adicionado a partir de soluções: $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ (○) e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (●) 137
- Figura 6.5: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9 \text{ V}$ de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com diferentes valores de Γ , em função do número de moles de catião adicionado a partir de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ba(ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ 138
- Figura 6.6: Voltamogramas cíclicos adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ a filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com $\Gamma = 10 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e $\Gamma = 77 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b) após adições sucessivas de $50 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ em $\text{Mg(ClO}_4)_2$ (a) e 10 e $50 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $\text{Mg(ClO}_4)_2$ (b) a $4,0 \text{ mL}$ de electrólito de suporte. 139
- Figura 6.7: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,8 \text{ V}$ de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com diferentes Γ , em função do número de moles de catião adicionado a partir de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ou $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg(ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ 140
- Figura 6.8: Voltamogramas cíclicos adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ a filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com $\Gamma = 14 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e $\Gamma = 10 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b) após adições sucessivas de 25 e $50 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ em LiClO_4 (□) e $100 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ (□) (a) e 10 e $50 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em KClO_4 (b), a $4,0 \text{ mL}$ de electrólito de suporte. 141
- Figura 6.9: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,6 \text{ V}$ de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com diferentes Γ , em função do número de moles de catião adicionado a partir

- de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ou $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{LiClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN (a) e de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{KClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN (b). 142
- Figura 6.10: Valor máximo de intensidade de corrente do pico anódico usado na monitorização dos catiões em função do grau de cobertura electroactiva (Γ) dos filmes. (a) Filmes na presença de Ba^{2+} e Mg^{2+} e (b) filmes na presença de Li^+ e K^+ 143
- Figura 6.11: Voltamogramas cíclicos de filmes de poli[Cu(saltMe)] preparados com 10 ciclos de varrimento de potencial, adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN na ausência e na presença de $0,020 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (a), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (b), LiClO_4 (c) e KClO_4 (d). 145
- Figura 6.12: Representação da % de ocorrência das espécies em solução para o complexo [Cu(3-MeOsaltMe)] na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (a), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (b), LiClO_4 (c) e KClO_4 (d). (●) C livre, (○) C.M^{x+} , (□) $\text{C}_2\text{.M}^{x+}$ e (■) M^{x+} livre. 147
- Figura 6.13: Voltamogramas cíclicos relativos ao varrimento potenciodinâmico com 1 ciclo a $0,10 \text{ V s}^{-1}$, de uma solução 5 mmol dm^{-3} $\text{MClO}_4/1 \text{ mmol dm}^{-3}$ [Cu(3-MeOsaltMe)]/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN em que $\text{M} = \text{Ba}^{2+}$, Mg^{2+} ou Li^+ , no intervalo de potencial $-0,15$ a $1,4 \text{ V}$ 148
- Figura 6.14: Voltamogramas cíclicos dos eléctrodos de Pt resultantes do varrimento de soluções de complexo na presença de catião, Figura 6.15, adquiridos a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ em soluções 5 mmol dm^{-3} $\text{MClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e no mesmo intervalo de potencial. 149
- Figura 6.15: Voltamogramas cíclicos relativos ao varrimento potenciodinâmico com 50 ciclos de uma solução 5 mmol dm^{-3} $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (a) ou $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (b)/ 1 mmol dm^{-3} [Cu(3-MeOsaltMe)]/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN adquiridos a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e no intervalo de potencial $-0,15$ a $1,4 \text{ V}$. * Primeiro ciclo de varrimento de potencial. 152
- Figura 6.16: Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN das interfaces modificadas por varrimento potenciodinâmico de solução de complexo com diferentes concentrações de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$: $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ (a) e 5 mmol dm^{-3} (b). 152
- Figura 6.17: (a) Voltamogramas cíclicos dos filmes resultantes da Figura 6.15 adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN isenta de catião. (b) Carga anódica dos respectivos voltamogramas cíclicos. 153
- Figura 6.18: Perfil da carga anódica apresentada pelos filmes de Cu(II) preparados na ausência e na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ na proporção 1:0,5 (a) e 1:5 (b). 154
- Figura 6.19: Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] que estiveram previamente mergulhados em soluções contendo os diferentes catiões; $0,35 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($\Gamma = 45 \text{ nmol cm}^{-2}$) (a), $6,98 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ($\Gamma = 40 \text{ nmol cm}^{-2}$) (b). 155

2) (b), 0,30 mmol dm ⁻³ LiClO ₄ (Γ = 89 nmol cm ⁻²) (c) e 0,13 mmol dm ⁻³ KClO ₄ (Γ = 10 nmol cm ⁻²) (d).	155
Figura 6.20: Voltamogramas cíclicos dos filmes poliméricos apresentados na Figura 6.18, adquiridos na ausência de cátions metálicos, na presença de cátions metálicos e após remoção dos cátions por varrimento em solução 0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN.	156
Figura 6.21: Voltamogramas cíclicos de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparadas com 1 ciclo, Γ = 8,7 nmol cm ⁻² (a), e 50 ciclos, Γ = 369 nmol cm ⁻² (b), adquiridos numa solução 7,6 mmol dm ⁻³ (a) e 13 mmol dm ⁻³ (b) Ba(ClO ₄) ₂ /0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN a várias velocidades de varrimento: 0,01, 0,02, 0,05 e 0,10 V s ⁻¹ (a ₁ , b ₁); 0,20, 0,50, 0,80 e 1,0 V s ⁻¹ (a ₂ , b ₂).	157
Figura 6.22: Estudos dinâmicos das interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na presença de bário, referentes à Figura 6.23. (a ₁ , b ₁) Representação de E_a e E_c vs log v e (a ₂ , b ₂) representação de log i_a e i_c vs log v	158
Figura 6.23: Voltamogramas cíclicos de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparadas com 5 ciclos, Γ = 30 nmol cm ⁻² (a), e 50 ciclos, Γ = 342 nmol cm ⁻² (b), adquiridos numa solução 4,5 mmol dm ⁻³ (a) e 5,1 mmol dm ⁻³ (b) LiClO ₄ /0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN a várias velocidades de varrimento: 0,01, 0,02, 0,05 e 0,10 V s ⁻¹ (a ₁ , b ₁); 0,20, 0,50, 0,80 e 1,0 V s ⁻¹ (a ₂ , b ₂).	160
Figura 6.24: Estudos dinâmicos das interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na presença de lítio, referentes à Figura 6.25. (a ₁ , b ₁) Representação de E_a e E_c vs log v e (a ₂ , b ₂) representação de log i_a e i_c vs log v	161
Figura 7.1: Voltamogramas cíclicos (i vs E) e respectiva resposta gravimétrica (ΔM vs E), relativos à deposição de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com 2 ciclos de varrimento de potencial no intervalo 0,0 V a 1,3 V e a uma velocidade de varrimento de 0,02 V s ⁻¹ , a partir de uma solução 1 mmol dm ⁻³ [Ni(3-MeOsaltMe)]/0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN. (i) primeiro ciclo e (ii) segundo ciclo de varrimento de potencial.	170
Figura 7.2: Representação gráfica de ΔM vs Q dos resultados apresentados na Figura 7.1 relativos à deposição de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)].	171
Figura 7.3: Voltamogramas cíclicos (i vs E) e respectiva resposta gravimétrica (ΔM vs E), relativos à deposição de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com 2 ciclos de varrimento de potencial no intervalo -0,15 V a 1,40 V e a uma velocidade de varrimento de 0,02 V s ⁻¹ , a partir de uma solução 1 mmol dm ⁻³ [Cu(3-MeOsaltMe)]/0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN. (i) primeiro ciclo e (ii) segundo ciclo de varrimento de potencial.	172
Figura 7.4: Representação gráfica de ΔM vs Q dos resultados apresentados na Figura 7.3 relativos à deposição de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)].	173

- Figura 7.5: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da reposta de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma = 71 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN175
- Figura 7.6: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da reposta de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma = 145 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN177
- Figura 7.7: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da reposta de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma = 71 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN179
- Figura 7.8: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da reposta de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma = 54 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN182
- Figura 7.9: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da reposta de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma = 62 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN184
- Figura 7.10: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da reposta de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma = 59 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ KClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN186
- Figura 7.11: Representações gráficas de ΔM vs E da reposta de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma \sim 10 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN contendo: (a) $50,00 \text{ mmol dm}^{-3}$, (b) $25,00 \text{ mmol dm}^{-3}$, (c) $1,00 \text{ mmol dm}^{-3}$ e (d) $0,35 \text{ mmol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$189
- Figura 7.12: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da reposta de um filme de poli[Ni(saltMe)] ($\Gamma = 55 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN na ausência e na presença de $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2$190
- Figura 7.13: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da reposta de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma = 145 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN193
- Figura 7.14: Representações gráficas de i vs E e ΔM vs E da reposta de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] (a) e poli[Cu(3-MeOsaltMe)] (b) adquirida a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN após contacto com uma solução contendo $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$196
- Figura 7.15: Voltamogramas cíclicos (i vs E) e respectiva resposta gravimétrica (ΔM vs E), relativos à deposição de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, com 5 ciclos de varrimento de potencial no intervalo $0,0 \text{ V}$ a $1,3 \text{ V}$ e a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ a

partir de uma solução $1,0 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2 / 1,0 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})] / 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP} / \text{CH}_3\text{CN}$. (b) Ampliação relativa aos últimos 3 ciclos de varrimento de potencial. 197

Figura 7.16: Representação gráfica de ΔM vs Q dos resultados apresentados na Figura 7.16 a) relativos à deposição de um filme de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ com 5 ciclos de varrimento de potencial. 198

Figura 8.1: Espectros de XPS de alta resolução do complexo $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ (linha a preto) e do filme poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ (linha a cinza) nas regiões C1s, O1s, Ni2p3 e N1s. 204

Figura 8.2: Espectros de XPS de alta resolução para os diversos filmes de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ na ausência de cátions (___) e contendo $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (....), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (___) ou KClO_4 (....) por adição após a polimerização, nas regiões Cl2p, O1s, Ni2p3 e N1s. 206

Figura 8.3: Espectros de XPS de alta resolução para os diversos filmes de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ na ausência de cátions (___) e contendo $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (....), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (___) ou KClO_4 (....) polimerizados na presença dos cátions, nas regiões Cl2p, O1s, Ni2p3 e N1s. 207

Figura 8.4: Micrografia de SEM de (a) filme de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ depositados com 15 ciclos de varrimento de potencial e (b) filme de poli $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ depositado com 15 ciclos de varrimento de potencial. Micrografias com diferentes ampliações (1) $500\times$ e (2) $2500\times$ 210

Figura 8.5: Micrografia de SEM de filmes depositados com 15 ciclos de varrimento de potencial a $0,50 \text{ V s}^{-1}$ de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ (a) na presença de bário, (b) na presença de magnésio, (c) na presença de potássio e (d) filme de poli $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ depositado na presença de bário. 212

Figura 8.6: Imagens de AFM *ex situ* de filmes de (a) poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$, (b) poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ contendo bário e (c) poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ contendo bário e preparado na presença de bário e (d) poli $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ 214

Figura 9.1: Espectros electrónicos adquiridos, (a) durante o varrimento anódico ($0,0$ a $1,3 \text{ V}$) do 1º ciclo de varrimento de potencial e (b) no final dos 1º, 3º e 5º ciclos de varrimento de uma solução $1,0 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})] / 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP} / \text{CH}_3\text{CN}$, referenciados à solução de $\text{TBAP} / \text{CH}_3\text{CN}$ 222

Figura 9.2: Espectros electrónicos da solução de complexo ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})] / 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP} / \text{CH}_3\text{CN}$) e do filme de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP} / \text{CH}_3\text{CN}$, referenciados ao espectro da solução $\text{TBAP} / \text{CH}_3\text{CN}$ 223

Figura 9.3: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação (a) e a redução (b) de um filme de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP} / \text{CH}_3\text{CN}$, em intervalos de $0,01 \text{ V}$; referenciados à solução de electrólito de suporte. Voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ 224

- Figura 9.4: Espectros electrónicos adquiridos em intervalos de 0,05 V, durante a oxidação de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] numa solução 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN, no intervalo de potencial 0,0 < E_{pa} < 0,7 V (a) e no intervalo 0,7 < E_{pa} < 1,3 V (b), referenciados ao espectro adquirido a 0,0 V e 0,7 V, respectivamente.224
- Figura 9.5: Espectros electrónicos adquiridos em intervalos de 0,01 V, durante a oxidação de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] numa solução 0,30 mmol dm⁻³ Ba(ClO₄)₂/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN, e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a 0,02 V s⁻¹. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial 0,0 < E_a < 0,87 V (a) e no intervalo 0,87 < E_a < 1,3 V (b), referenciados ao espectro adquirido a 0,0 V e 0,87 V, respectivamente.....226
- Figura 9.6: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] numa solução 5 mmol dm⁻³ Mg(ClO₄)₂/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN, em intervalos de 0,01 V, e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a 0,02 V s⁻¹. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial 0,0 < E_a < 0,87 V (a) e no intervalo 0,87 < E_a < 1,3 V (b), referenciados ao espectro adquirido a 0,0 V e 0,87 V, respectivamente.....227
- Figura 9.7: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em soluções 0,30 mmol dm⁻³ LiClO₄/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a 0,02 V s⁻¹. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial 0,0 < E_a < 0,79 V (a) e no intervalo 0,79 < E_a < 1,3 V (b), referenciados ao espectro adquirido a 0,0 V e 0,79 V, respectivamente.229
- Figura 9.8: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em solução 1,25 mmol dm⁻³ KClO₄/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a 0,02 V s⁻¹. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial 0,0 < E_a < 0,79 V (a) e no intervalo 0,79 < E_a < 1,3 V (b), referenciados ao espectro adquirido a 0,0 V e 0,79 V, respectivamente.230
- Figura 9.9: Representação da absorvância em função do potencial das bandas observadas a λ_{máx.} = 321 e 578 nm, nos espectros electrónicos obtidos para os diferentes filmes durante o seu processo de oxidação-redução.231
- Figura 9.10: Representação da absorvância em função do potencial das bandas observadas a λ_{máx.} ~ 414 e 1000 nm, nos espectros electrónicos obtidos para os diferentes filmes durante o seu processo de oxidação-redução.....232
- Figura 9.11: Espectros electrónicos adquiridos a um filme electroinactivo de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de catião bário ao longo do varrimento potenciodinâmico a 0,020 V s⁻¹ e no intervalo 0,0 a 1,3 V.234

- Figura 9.12: Representação da absorvância em função da carga consumida ao longo do varrimento potenciodinâmico de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de cátion bário, para as diferentes bandas electrónicas. 235
- Figura 9.13: Esquema representativo das transições electrónicas possíveis no modelo polarónico. 237
- Figura 9.14: Espectros electrónicos adquiridos a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de cátion bário a 0,0 V e a 1,3 V. 238
- Figura 9.15: Representação da absorvância em função do potencial das bandas observadas nos espectros electrónicos de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de bário (-○-), na presença de bário (-●-) e após remoção do cátion bário do filme (□). 240
- Figura 9.16: Espectros electrónicos adquiridos a 0,0 V, de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de bário, na presença de bário e após remoção do cátion bário do filme. 240
- Figura 9.17: Espectros electrónicos adquiridos, (a) durante o varrimento anódico (0,0 a 1,3 V) do 1º ciclo de varrimento de potencial e (b) no final dos 1º, 3º e 5º ciclos de varrimento de uma solução 5 mmol dm⁻³ Ba(ClO₄)₂/1 mmol dm⁻³ [Ni(3-MeOsaltMe)]/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN, referenciados ao espectro da solução de Ba(ClO₄)₂/TBAP/CH₃CN. 241
- Figura 9.18: Espectros electrónicos da solução 5 mmol dm⁻³ Ba(ClO₄)₂/1,0 mmol dm⁻³ [Ni(3-MeOsaltMe)]/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN e do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparado na presença de cátion bário, numa solução 5 mmol dm⁻³ Ba(ClO₄)₂/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN. 243
- Figura 9.19: Espectros electrónicos adquiridos, (a) durante o varrimento anódico (0,0 a 1,3 V) do 1º ciclo de varrimento de potencial e (b) no final dos 1º, 3º e 5º ciclos de varrimento de uma solução 5 mmol dm⁻³ Mg(ClO₄)₂/1 mmol dm⁻³ [Ni(3-MeOsaltMe)]/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN, referenciados ao espectro da solução de Mg(ClO₄)₂/TBAP/CH₃CN. 243
- Figura 9.20: Espectros electrónicos da solução 5 mmol dm⁻³ Mg(ClO₄)₂/1,0 mmol dm⁻³ [Ni(3-MeOsaltMe)]/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN e do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparado na presença de cátion magnésio, numa solução 5 mmol dm⁻³ Mg(ClO₄)₂/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN. 244
- Figura 9.21: Espectros electrónicos adquiridos, (a) durante a parte anódica do 1º ciclo de varrimento de potencial e (b) no final dos 1º, 3º e 5º ciclos de varrimento de uma solução 1,0 mmol dm⁻³ [Cu(3-MeOsaltMe)]/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN, referenciados à solução de TBAP/CH₃CN. 245
- Figura 9.22: Espectros electrónicos da solução de complexo (1,0 mmol dm⁻³ [Cu(3-MeOsaltMe)]/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN) e do filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] numa solução 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN, referenciados ao espectro da solução TBAP/CH₃CN. 246
- Figura 9.23: Espectros electrónicos adquiridos durante à oxidação (a) e a redução (b) de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] numa solução 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN, em intervalos de 0,01 V, e

referenciados à solução de electrólito de suporte. Voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$	247
Figura 9.24: Espectros electrónicos adquiridos em intervalos de $0,01 \text{ V}$, durante a oxidação de um filme de $\text{poli}[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$, no intervalo de potencial $-0,15 < E_{\text{pa}} < 0,8 \text{ V}$ (a) e no intervalo $0,8 < E_{\text{pa}} < 1,4 \text{ V}$ (b), referenciados ao espectro adquirido a $-0,15$ e $0,8 \text{ V}$; respectivamente.	247
Figura 9.25: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de $\text{poli}[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$, em intervalos de $0,01 \text{ V}$ e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 1,12 \text{ V}$ (a) e no intervalo $1,12 < E_a < 1,3 \text{ V}$ (b), referenciados ao espectro adquirido a $0,0 \text{ V}$ e $1,12 \text{ V}$, respectivamente.....	249
Figura 9.26: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de $\text{poli}[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$, em intervalos de $0,01 \text{ V}$ e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 1,01 \text{ V}$ (a) e no intervalo $1,01 < E_a < 1,3 \text{ V}$ (b), referenciados ao espectro adquirido a $0,0 \text{ V}$ e $1,01 \text{ V}$, respectivamente.....	250
Figura 9.27: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de $\text{poli}[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ em soluções $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,82 \text{ V}$ (a) e no intervalo $0,82 < E_a < 1,3 \text{ V}$ (b), referenciados ao espectro adquirido a $0,0 \text{ V}$ e $0,82 \text{ V}$, respectivamente.	252
Figura 9.28: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de $\text{poli}[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ em soluções $2,5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ KClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,89 \text{ V}$ (a) e no intervalo $0,89 < E_a < 1,3 \text{ V}$ (b), referenciados ao espectro adquirido a $0,0 \text{ V}$ e $0,89 \text{ V}$, respectivamente.	253
Figura 9.29: Representação da absorvância em função do potencial, das bandas observadas a $\lambda = 314, 528$ e 622 nm , nos espectros electrónicos obtidos para os filmes de $\text{poli}[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ durante o seu processo de oxidação-redução na ausência e na presença dos cationes metálicos.....	255
Figura 9.30: Representação da absorvância em função do potencial, das bandas observadas a $\lambda = 411$ e 876 nm , nos espectros electrónicos obtidos para os filmes de $\text{poli}[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ durante o seu processo de oxidação-redução na ausência e na presença dos cationes metálicos.....	256
Figura 9.31: Representação da absorvância em função da carga consumida ao longo do varrimento potenciodinâmico para um filme de $\text{poli}[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ na ausência e na presença de bário para as diferentes bandas electrónicas	257

- Figura 10.1: Espectros de infravermelho *in situ* em modo de reflectância de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)], adquiridos em intervalos de 0,50 V entre 0,0 e 1,3 V. (a) espectro total 1000 a 4000 cm^{-1} e (b) região 1000 a 1700 cm^{-1} 264
- Figura 10.2: Espectros de infravermelho *in situ* em modo de reflectância do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] apresentado na Figura 10.1, (a) referenciados ao espectro adquirido a 0,25 V e (b) referenciados ao espectro adquirido a 0,80 V..... 265
- Figura 10.3: Representação da intensidade das bandas a $\bar{\nu} = 1262 \text{ cm}^{-1}$ (a) e $\bar{\nu} = 1563 \text{ cm}^{-1}$ (b) observadas nos espectros diferenciais de infravermelho do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ao longo do varrimento potenciodinâmico em TEAP/CH₃CN..... 266
- Figura 10.4: Espectros de infravermelho *in situ* de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] adquiridos no início do ciclo de varrimento de potencial a 0,0 V, quando o filme se encontrava oxidado a 1,3 V e no final do ciclo de varrimento de potencial a 0,0 V..... 267
- Figura 10.5: Espectros de infravermelho *in situ* adquiridos em intervalos de 1 minuto ao longo de 30 minutos, a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] após a adição de 5 mL de uma solução 0,1 mol dm⁻³ Ba(ClO₄)₂. Espectros referenciados ao espectro do CH₃CN..... 268
- Figura 10.6: Espectros de infravermelho *in situ* adquiridos em intervalos de 1 minuto ao longo de 30 minutos, a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] após a adição de 5 mL de uma solução 0,1 mol dm⁻³ LiClO₄. Espectros referenciados ao espectro do CH₃CN..... 269
- Figura 10.7: Espectros de infravermelho *in situ* adquiridos em intervalos de 1 minuto ao longo de 45 minutos, a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] após a adição de 5 mL de uma solução 0,01 mol dm⁻³ KClO₄. Espectros referenciados ao espectro do CH₃CN..... 269
- Figura 10.8: Espectros de infravermelho *in situ* em modo de reflectância de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de LiClO₄, adquiridos em intervalos de 0,50 V entre 0,0 e 1,3 V. (a) espectro total 1000 a 4000 cm^{-1} (i- 0 V e ii- 1,3 V) e (b) região 1000 a 1700 cm^{-1} 271
- Figura 10.9: Espectros de infravermelho *in situ* em modo de reflectância do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de LiClO₄ apresentados na Figura 10.9, (a) referenciados ao espectro adquirido a 0,25 V e (b) referenciados ao espectro adquirido a 0,85 V..... 271
- Figura 10.10: Espectros diferenciais de infravermelho *in situ* de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência, e na presença de LiClO₄ e KClO₄ (a) e de Ba(ClO₄)₂ (b). Para o filme na ausência de cátions: (1) Espectros adquiridos a 0,70 V e referenciados a 0,0 V e (2) Espectros adquiridos a 1,3 V e referenciados a 0,70 V. Para os filmes na presença de cátions: (a₁) Espectros adquiridos a 0,80 V e referenciados a 0,0 V e (a₂) espectros adquiridos a 1,3 V e referenciados a 0,80 V, (b₁) espectros adquiridos a 0,95 V e referenciados a 0,0 V e (b₂) espectros adquiridos a 1,05 e 1,3 V e referenciados a 0,95 V e 1,05 V, respectivamente. 272

Figura 10.11: Representação da intensidade da banda a 1432 cm^{-1} obtida a partir dos espectros diferenciais do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de bário.....	274
--	-----

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 4.1: Potenciais dos principais picos observados nos voltamogramas cíclicos no 1º, 5º e 50º ciclo de varrimento de potencial a uma velocidade de varrimento de $0,1 \text{ V s}^{-1}$, obtidos a partir de soluções $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ complexo/ CH_3CN para os complexos $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ e $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$.	73
Tabela 4.2: Potenciais de pico observados durante o varrimento de potencial (1º e 3º ciclo) dos filmes poliméricos resultantes dos complexos de níquel(II) e cobre(II), em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN preparados como 1, 5 e 50 ciclos de varrimento de potencial.	76
Tabela 4.3: Grau de oxidação dos filmes poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ e poli $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$.	77
Tabela 4.4: Parâmetros relativos ao transporte de carga nas interfaces modificadas com poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ e poli $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$, preparadas com diferentes graus de cobertura electroactiva.	84
Tabela 5.1: Valores dos logaritmos das constantes de estabilidade globais β_{11} e β_{21} para o complexo $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ na presença dos catiões Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+ .	103
Tabela 5.2: Potencial de pico dos processos observados nos voltamogramas cíclicos adquiridos com um ciclo de varrimento de potencial a soluções de $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ na ausência e na presença de MClO_4 ($\text{M} = \text{Ba}^{2+}$, Mg^{2+} , Li^+ e K^+) na proporção complexo:catião de 1:5.	105
Tabela 5.3: Potencial de pico dos processos electroquímicos observados nos filmes de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ preparados na presença de MClO_4 ($\text{M} = \text{Ba}^{2+}$, Mg^{2+} , Li^+ e K^+) na proporção complexo:catião de 1:5.	106
Tabela 5.4: Grau de oxidação dos filmes poliméricos preparados e caracterizados na presença de catiões alcalinos (Li^+ e K^+) e alcalino-terrosos (Ba^{2+} e Mg^{2+}) na proporção Ni:M 1:5.	107
Tabela 5.5: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.	123
Tabela 5.6: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.	124
Tabela 5.7: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de LiClO_4 .	124
Tabela 5.8: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de KClO_4 .	125

Tabela 5.9: Valores de $D^{1/2}C$ obtidos por voltametria cíclica usando a equação de Randles-Sevcik para as interfaces que apresentaram um regime de transporte de carga controlado por difusão.	127
Tabela 6.1: Valores dos logaritmos das constantes de estabilidade globais β_{11} e β_{21} para o complexo [Cu(3-MeOsaltMe)] na presença dos cátions Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+	146
Tabela 6.2: Potencial de pico dos processos observados nos voltamogramas cíclicos adquiridos com um ciclo de varrimento de potencial a soluções de [Cu(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de $MClO_4$ ($M = Ba^{2+}$, Mg^{2+} , Li^+ e K^+) na proporção catião:complexo de 5:1.	148
Tabela 6.3: Potencial de pico dos processos electroquímicos observados nos filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparados na presença de $MClO_4$ ($M = Ba^{2+}$, Mg^{2+} e Li^+) na proporção complexo:cátion de 1:5.	150
Tabela 6.4: Grau de oxidação dos eléctrodos modificados preparados e caracterizados na presença de cátions alcalinos (Li^+) e alcalino-terrosos (Ba^{2+} e Mg^{2+}) na proporção complexo:cátion de 1:5 e na proporção 1:1 no caso particular de filmes na presença de catião bário.	150
Tabela 6.5: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de $Ba(ClO_4)_2$	162
Tabela 6.6: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de $Mg(ClO_4)_2$	162
Tabela 6.7: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de $LiClO_4$	163
Tabela 6.8: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de $KClO_4$	163
Tabela 6.9: Valores de $D^{1/2}C$ obtidos por voltametria cíclica usando a equação de Randles-Sevcik para as interfaces que apresentam um regime de transporte de carga controlado por difusão.	165
Tabela 7.1: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , apresentados por filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] numa solução 0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN.	176
Tabela 7.2: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , apresentados por filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] numa solução 0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN.	178
Tabela 7.3: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , para filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] durante o varrimento potenciodinâmico numa solução 0,05 mol dm ⁻³ $Ba(ClO_4)_2$ /0,1 mol dm ⁻³ TBAP/ CH ₃ CN.	180

Tabela 7.4: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , para filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] durante o varrimento potenciodinâmico numa solução 0,05 mol dm ⁻³ Mg(ClO ₄) ₂ /0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN.	183
Tabela 7.5: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , apresentados por de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] durante o varrimento potenciodinâmico numa solução 0,05 mol dm ⁻³ LiClO ₄ /0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN.	185
Tabela 7.6: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , para filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] durante o varrimento potenciodinâmico numa solução 0,50 mmol dm ⁻³ KClO ₄ /0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN.	187
Tabela 7.7: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , apresentados por filmes de poli[Ni(saltMe)] por varrimento potenciodinâmico numa solução 0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN na ausência e na presença de 0,05 mol dm ⁻³ Ba(ClO ₄) ₂	191
Tabela 7.8: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , obtidos a partir do varrimento potenciodinâmico a diferentes velocidades de varrimento, de filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] imersos numa solução 0,05 mol dm ⁻³ Ba(ClO ₄) ₂ / 0,1 mol dm ⁻³ TBAP/CH ₃ CN.	194
Tabela 8.1: Análise elementar obtida por XPS a partir da integração da área sob os picos das regiões O1s, N1s, Cl2p, C1s e Ni2p3.	205
Tabela 8.2: Resultados de XPS obtidos a partir da integração da área sob os picos das regiões O1s, N1s, Cl2p, C1s, Ni2p3, Ba3d5 and Mg1s. Filme+M corresponde à adição de catião após a deposição do filme e Filme_M corresponde à deposição do filme na presença de catião.	208
Tabela 8.3: Razão das espécies existentes nos diferentes filmes de níquel obtidos através dos resultados da análise elementar. Filme+M corresponde à adição de catião após a deposição do filme e Filme_M corresponde à deposição do filme na presença de catião.	208
Tabela 9.1: Valores dos coeficientes de extinção molar, ϵ_λ , obtidos para os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de catiões alcalinos (Li ⁺ e K ⁺) e alcalino-terrosos (Ba ²⁺ e Mg ²⁺).	236
Tabela 9.2: Valores dos coeficientes de extinção molar, ϵ_λ , obtidos para os filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de catiões alcalinos (Li ⁺ e K ⁺) e alcalino-terrosos (Ba ²⁺ e Mg ²⁺).	258
Tabela 10.1: Frequência das bandas devidas a vibrações de alongamento do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] durante o processo de oxidação no intervalo 0,0 a 1,3 V em solução TEAP/CH ₃ CN.	265

CAPÍTULO 1

Reconhecimento Molecular em Interfaces Sólidas

1.1- RECONHECIMENTO MOLECULAR

O reconhecimento molecular foi definido por Jean Marie Lehn como sendo um processo químico que envolve a interacção selectiva entre um substrato e uma molécula receptora.^[1] O processo de reconhecimento deve alterar propriedades das moléculas receptoras e/ou substrato tais como: propriedades electrónicas, ópticas ou estruturais, de modo a originar um sinal mensurável.^[2, 3, 4] Tem sido uma área de intensa investigação nos últimos anos, de tal modo que foi considerada por Lehn como sendo um dos pilares da Química Supramolecular.^[4]

Pode considerar-se que o reconhecimento molecular teve origem nos trabalhos desenvolvidos por C. J. Pederson^[5, 6, 7] no âmbito da química dos éteres coroa. Após a descoberta do primeiro éter coroa em 1967, Pederson verificou que estas estruturas complexavam cationes alcalinos e dedicou grande parte do seu tempo ao estudo destas interacções. O trabalho desenvolvido por Pederson foi um estímulo para outros investigadores e desde então, uma variedade de moléculas receptoras foram idealizadas e concebidas com vista ao reconhecimento de diversos tipos de substratos. Para além dos éteres coroa, destacam-se os criptandos, os esferandos, os calixarenos, entre outros. Para a concepção das novas arquitecturas moleculares com propriedades de reconhecimento, os investigadores inspiram-se muitas vezes em processos que ocorrem na natureza.^[7]

O desenvolvimento de diversos sistemas de reconhecimento químico foi inicialmente efectuado em solução; no entanto, as aplicações destes sistemas são muitas vezes limitadas por ocorrerem em fase homogénea. Com o objectivo do desenvolvimento de sensores químicos, surgiu uma nova abordagem de reconhecimento molecular que consiste na utilização de moléculas receptoras para modificar superfícies sólidas, e desta forma verificar se as propriedades de reconhecimento manifestadas em solução se mantêm após imobilização na superfície. Para tal, é necessário desenvolver materiais moleculares que possam ser depositados numa superfície sólida, funcionalizados com grupos receptores que conciliem a interacção receptor/substrato com um mecanismo de detecção. O fenómeno de complexação receptor/substrato, e o sinal gerado devem influenciar-se mutuamente.^[8, 9]

Como o trabalho desenvolvido no âmbito desta dissertação envolve a interacção de cationes representativos com complexos metálicos funcionalizados com grupos receptores do tipo pseudo éter coroa, resumem-se de seguida algumas das propriedades mais relevantes apresentadas pelos éteres coroa, dadas as suas semelhanças estruturais.

Os éteres coroa são macrociclos contendo a unidade $(-O-CH_2-CH_2-)_n$ repetida. Na Figura 1.1 apresenta-se a título exemplificativo a estrutura molecular de dois éteres coroa, a benzo-15-coroa-5 e a benzo-18-coroa-6. Estas moléculas têm a capacidade de complexar cátions alcalinos e alcalino-terrosos, cátions de metais de transição e cátions amónio, e como tal são muito usadas como grupos receptores para reconhecimento das referidas espécies.

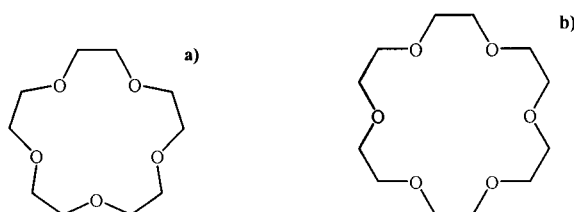


Figura 1.1: Estrutura química de dois éteres coroa, (a) benzo-15-coroa-5 e (b) benzo-18-coroa-6.

O processo de interacção de um éter coroa com um cátion constitui um exemplo típico de uma reacção ácido-base de Lewis. Normalmente, envolve uma relação de tamanho entre o diâmetro da coroa e o diâmetro iónico, já que os complexos mais estáveis são formados quando o diâmetro iónico é próximo do diâmetro da coroa, formando-se neste caso complexos com uma estequiometria 1:1.^[10, 11] Nesta situação, o cátion está localizado dentro da cavidade do anel poliéter como se representa na Figura 1.2. Quando o cátion é maior que a cavidade formada pelo poliéter, podem formar-se complexos com estequiometrias 1:2 e 2:3, em que o cátion está localizado entre duas ou três coroas, respectivamente, Figura 1.2 b).

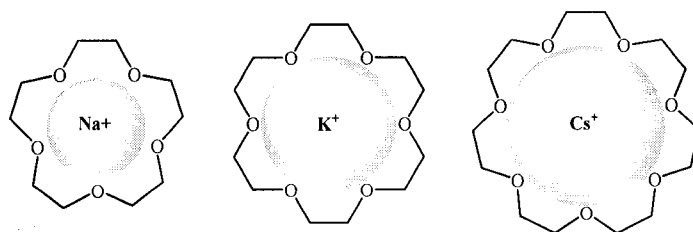


Figura 1.2: Complexação de diferentes éter coroa com diferentes cátions atendendo à relação tamanho iónico/diâmetro da coroa.

A complexação dos cátions pelas coroas não é só influenciado pelo tamanho relativo da cavidade e do cátion, dado que as constantes de estabilidade de numerosos complexos 1:1 de poliéteres cíclicos dependem do solvente; por exemplo em alguns casos as constantes são mais elevadas em metanol do que em água.^[12] Inserido neste contexto, Gokel e colaboradores^[13] consideraram que existem outros factores que também devem ser considerados, tais como: entalpias e entropias de solvatação do cátion e receptor, número

de átomos doadores que participam na ligação, e a conformação do anel poliéter ligado ou livre.

Existem estruturas acíclicas com átomos de oxigénio que possuem igualmente interacções fortes com catiões, e que exibem uma reactividade semelhante aos éteres coroa; estas estruturas podem designar-se genericamente por pseudo éteres coroa. As propriedades estruturais/conformacionais das estruturas acíclicas são normalmente menos dependentes do tamanho relativo da cavidade e do substrato.^[14] Na literatura podem encontrar-se vários artigos de revisão relativos à química dos éteres coroa^[15-17] e às suas aplicações químicas e biológicas.^[18, 19]

1.2- RECONHECIMENTO MOLECULAR EM INTERFACES SÓLIDAS

As monocamadas e os filmes poliméricos funcionalizados com grupos receptores imobilizados à superfície de eléctrodos, têm sido os sistemas mais usados para o reconhecimento molecular em fase heterogénea. Encontram-se descritas interfaces electroactivas para o reconhecimento de espécies electroinactivas e ainda interfaces electroinactivas para reconhecimento de espécies electroactivas. Não se pretende neste capítulo fazer uma descrição exaustiva de todos os sistemas publicados na área, mas mostrar apenas alguns sistemas exemplificativos do processo de reconhecimento molecular em fase heterogénea, dando-se especial ênfase aos sistemas em que se utilizam as técnicas electroquímicas para a monitorização do reconhecimento químico.

1.2.1- Interfaces Modificadas com Monocamadas

Uma monocamada consiste num filme fino depositado numa superfície e apresenta uma espessura que não deve ser superior a $0,1 \text{ nmol cm}^{-2}$. A deposição de monocamadas pode ser efectuada por várias técnicas das quais se destacam a auto-montagem (Self Assembled Monolayers, SAMs)^[20] e a técnica de Langmuir-Blodgett.^[21]

A imobilização da primeira monocamada foi descrita por Nuzzo e Allara em 1983;^[22] desde então tem havido um intenso estudo no desenvolvimento de monocamadas funcionalizadas com grupos receptores capazes de reconhecer moléculas ou iões.^[23]

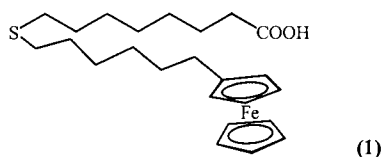
Certas propriedades apresentadas pelas monocamadas, tais como, facilidade de preparação, estabilidade e versatilidade, fizeram com que fossem escolhidas por muitos investigadores para o desenvolvimento de sensores químicos. Além disso, a sua espessura reduzida facilita o acesso do substrato ao local receptor.

De seguida, descrevem-se alguns exemplos de monocamadas usadas para reconhecimento molecular: a) monocamadas electroactivas para reconhecimento de espécies electroinactivas, b) monocamadas electroinactivas para reconhecimento de espécies electroactivas e c) monocamadas usadas como canais de iões.

a) Interfaces com Monocamadas Electroactivas

O ferroceno (Fc) é um composto muito usado na preparação de monocamadas electroquimicamente activas, quer por auto-montagem, quer pela técnica de Langmuir-Blodgett.^[24-30] Trata-se de uma molécula cujo processo electroquímico já se encontra perfeitamente descrito na literatura e além disso é bastante usada em processos de reconhecimento em solução.^[31, 32]

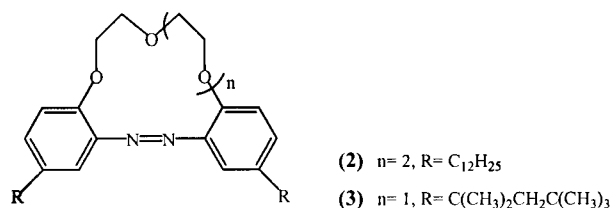
Existem vários sistemas descritos baseados em monocamadas funcionalizadas com ferroceno. Reinhoudt *et al.*^[30] imobilizou uma monocamada num eléctrodo de Au a partir do composto 1 que possui um grupo ferroceno e um grupo ácido carboxílico, tendo verificado que a resposta electroquímica deste sistema é fortemente influenciada pelo pH da solução de electrólito de suporte: a unidade ferroceno detecta neste caso a protonação e a desprotonação do grupo carboxilato. Com o aumento do valor do pH, os grupos carboxilato estabilizam o estado de oxidação Fc^+ e, como consequência, observa-se um deslocamento do potencial de oxidação do ferroceno para valores menos positivos. Foram também descritos para este sistema estudos preliminares de reconhecimento dos cátions Et_4N^+ , Na^+ e K^+ pelo grupo carboxilato, exibindo também este sistema uma alteração da resposta voltamétrica.



Encontram-se também descritas monocamadas derivadas de compostos funcionalizados com grupos éter azacoroa para reconhecimento de cátions.^[33, 34] Os compostos 2 e 3 que possuem um grupo éter coroa na sua estrutura, foram depositados pela técnica de Langmuir-Blodgett em eléctrodos de Au e Hg. As monocamadas resultantes do composto 2 apresentaram uma resposta voltamétrica instável no eléctrodo de Au, mas muito estável no eléctrodo de Hg. A substituição dos cátions Li^+ presentes na solução de electrólito de suporte, por cátions Na^+ ou K^+ , originou um aumento na separação entre o pico anódico e catódico de 20 mV para 80 e 400 mV, respectivamente. Este fenómeno foi

atribuído ao reconhecimento molecular na monocamada devida à complexação dos cátions no grupo éter coroa.^[33] Apesar da separação dos picos ter sido alterada significativamente, não ocorreu no entanto alteração do potencial formal do processo electroquímico.

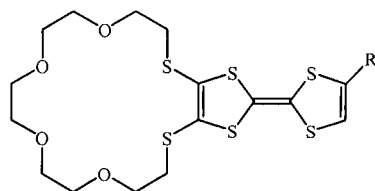
As monocamadas preparadas pela técnica de Langmuir-Blodgett resultantes do composto 3, apresentam em diversos electrólitos de suporte, HClO_4 , LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 e Me_4NClO_4 , uma dependência linear entre a intensidade de corrente de pico e a velocidade de varrimento de potencial a velocidades de varrimento baixas.^[34] Para velocidades de varrimento elevadas observou-se um desvio da linearidade, que foi explicada pelos autores como sendo devida a limitações difusionais. O maior desvio foi observado para o cátion Na^+ , que apresentou um valor máximo de intensidade de corrente a velocidades de varrimento baixas, e o menor desvio foi observado para o cátion K^+ , que apresentou uma variação linear da intensidade de corrente de pico com a velocidade de varrimento em todo o intervalo estudado. Esta situação foi atribuída à complexação do cátion Na^+ na cavidade do composto 3.



Outra molécula também utilizada na preparação de monocamadas para reconhecimento molecular é o tetratiofulvaleno (TTF). A vantagem do grupo TTF reside no facto de possuir dois potenciais de oxidação, sendo apenas o primeiro (TTF/TTF^+) afectado nos estudos de reconhecimento; o segundo potencial de oxidação ($\text{TTF}^+/\text{TTF}^{2+}$) serve como referência interna. A combinação desta propriedade com a capacidade dos derivados de TTF formarem monocamadas auto-montadas electroactivas através de um grupo tiol terminal, permitiu o desenvolvimento de potenciais sensores químicos de cátions metálicos.^[35]

Neste contexto, Bryce e colaboradores^[36, 37] descreveram monocamadas auto-montadas em eléctrodos de Au e Pt a partir de derivados de TTF funcionalizados com grupos éter coroa. As monocamadas auto-montadas nos eléctrodos de Pt foram as que originaram filmes mais estáveis e foram estudadas por voltametria cíclica. Foi observado um deslocamento do potencial de oxidação-redução após complexação de iões metálicos nas monocamadas. Os compostos 4 e 5 apresentaram propriedades de reconhecimento electroquímico em solução para os cátions Na^+ , Ba^{2+} e Ag^+ , assim como nas monocamadas resultantes.^[36] O cátion Ag^+ foi o que originou alterações mais acentuadas, um

deslocamento do potencial do primeiro processo electroquímico do TTF de 60 a 85 mV para valores mais positivos.

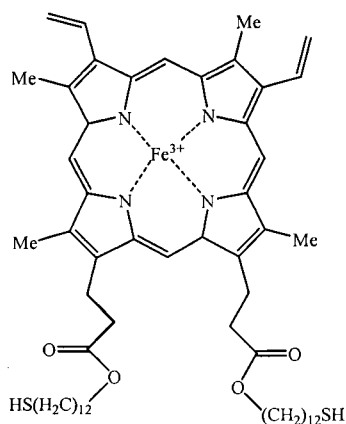


(4) $R = C(O)-O-(CH_2)_5SH$

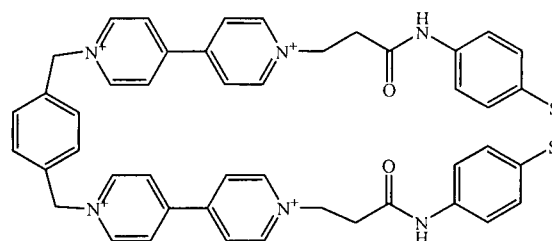
(5) $R = C(O)-O-(CH_2)_{12}SH$

As metaloporfirinas foram também usadas na imobilização de monocamadas para reconhecimento molecular de proteínas. Estão descritas monocamadas auto-montadas em eléctrodos de Au a partir de derivados de porfirinas de Fe(III) e Zn(II); o composto 6 apresentou interacção com a apo-mioglobina quer em solução, quer após imobilização numa monocamada, originando um aumento da separação dos picos anódico e catódico do voltamograma cíclico.^[35]

Kaifer *et al.*^[38] desenvolveu monocamadas contendo receptores do tipo representado pela estrutura 7, que apresentaram propriedades de reconhecimento a moléculas de indole e catecol em solução aquosa, discriminando outras moléculas aromáticas como o benzonitrilo e o nitrobenzeno. Estes receptores foram imobilizados à superfície do eléctrodo de Au por auto-montagem do composto 7, e na presença de soluções contendo indole ou catecol ocorreu um deslocamento do potencial formal para valores menos positivos.



(6)



(7)

A interacção entre um éter coroa e o catião amónio foi explorada para obter monocamadas funcionalizadas com unidades fulareno utilizando as técnicas de auto-montagem^[39] e Langmuir-Blodgett^[40]. O princípio da funcionalização envolveu a derivatização inicial de um eléctrodo de Au com moléculas de tiol contendo grupos amónio, Figura 1.3 a), fazendo-se de seguida a auto-montagem de uma monocamada a partir de moléculas de fulareno funcionalizadas com grupos éter coroa, Figura 1.3 b). A auto-montagem é conseguida através da interacção entre os grupos éter coroa das

moléculas de fulareno e os grupos amónio já existentes à superfície do eléctrodo de Au, como se representa na Figura 1.3 c). Este caso é descrito como o primeiro exemplo em que foi usado o princípio de reconhecimento molecular para a construção de uma interface com características específicas.

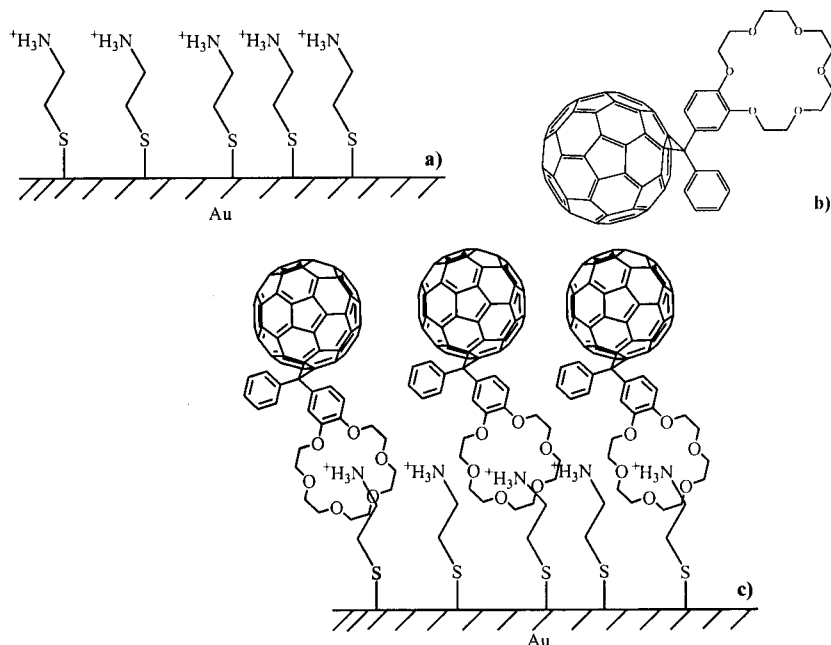
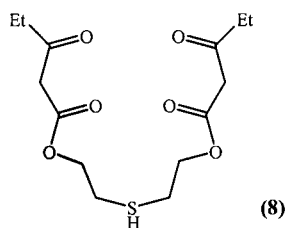


Figura 1.3: Esquema representativo da formação de uma monocamada funcionalizada com grupos fulareno.

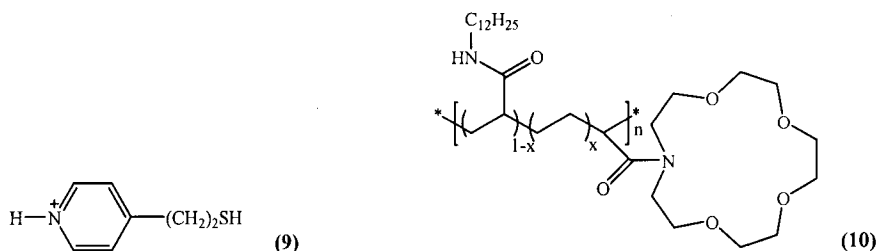
b) Interfaces com Monocamadas Electroinactivas

Também se encontram descritas monocamadas electroinactivas usadas como interface para o reconhecimento de iões metálicos electroactivos. O primeiro exemplo de uma monocamada organizada com capacidade para detectar selectivamente iões metálicos electroquimicamente activos, foi descrito por Rubinstein e colaboradores^[41]. Estes investigadores usaram monocamadas mistas resultantes da auto-montagem do composto 8 juntamente com moléculas de n-octadeciltriclorosilano (OTS) em eléctrodos de Au.^[41-43] As monocamadas resultantes formavam complexos com uma estequiometria 1:1 com Cu^{2+} e a sua determinação foi efectuada por voltametria cíclica, mesmo na presença de um grande excesso de Fe^{3+} .^[43]



Turyan e Mandler^[44, 45] descreveram também monocamadas de $HS(CH_2)_nCOOH$ ($n=1,2,5,10$) auto-montadas em filmes finos de mercúrio para determinação de Cd^{2+} ^[44] e ainda monocamadas resultantes da auto-montagem de um derivado piridínico, composto 9, para determinação de $Cr(IV)$.^[45] Em ambos os casos, os estudos foram efectuados por voltametria de redissolução de onda quadrada e as monocamadas resultantes apresentaram uma elevada sensibilidade e selectividade.^[44-46]

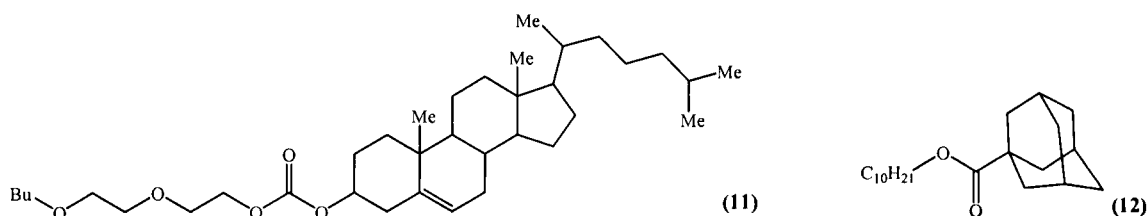
Também existem monocamadas preparadas pela técnica de Langmuir-Blodgett para determinação de iões metálicos electroactivos. Quian *et al.*^[47] descreveu a acumulação de Ag^+ por um filme Langmuir-Blodgett resultante de um composto anfifílico funcionalizado com um grupo éter coroa, composto 10. Os estudos foram efectuados por voltametria de redissolução anódica.



Uma outra forma de modificar superfícies consiste na imobilização de monocamadas a partir de duas moléculas diferentes, em que uma delas funciona como molde químico e é removida com solvente após a imobilização, originando assim locais de tamanho molecular específico na monocamada formada. Esta abordagem foi inicialmente sugerida por Sagiv^[48-50] com o objectivo de criar interfaces para reconhecimento de espécies electroactivas em solução, de acordo com o seu tamanho, forma e/ou natureza química.

Com base neste princípio, Yamamura e colaboradores^[51, 52] estudaram as propriedades de reconhecimento molecular de uma monocamada de octadecilsilano imobilizada na presença de diversos moldes químicos. As diferentes monocamadas foram auto-montadas em eléctrodos de SnO_2 na presença dos moldes: *n*-hexadecano, composto 11 e composto 12. Após a auto-montagem, os moldes moleculares foram removidos por lavagem deixando locais receptores na monocamada automontada que ligam selectivamente substratos cujo tamanho, espaço e hidrofobicidade correspondem à do local receptor.^[51] Os locais criados por *n*-hexadecano reconheceram substratos com longas cadeias hidrofóbicas, como é o caso das vitaminas K_1 e K_2 , mas não apresentaram reconhecimento a moléculas com cadeias pequenas como a vitamina K_3 . A análise foi efectuada a partir da variação da intensidade de corrente do pico catódico do processo de

redução das vitaminas.^[51, 52] A molécula de colesterol foi também detectada pelas monocamadas modificadas com os moldes n-hexadecano e o composto 11, mas não se verificou reconhecimento da molécula de colesterol em monocamadas obtidas a partir do composto 12.^[52] Existem muitos outros exemplos descritos na literatura de sistemas concebidos com base neste conceito.^[53-58]



c) Interfaces com Monocamadas como Canais de Iões

Este tipo de interface pretende mimetizar as membranas biológicas. Para criar este tipo de interface de reconhecimento podem ser usadas diversas moléculas anfífilas nomeadamente, macrociclos, lípidos, nucleótidos e aminoácidos. Após a imobilização da monocamada, adicionam-se iões que interactivam com esta alterando a sua permeabilidade. Para avaliar o grau de interacção dos catiões com a monocamada usam-se moléculas sondas com propriedades electroquímicas.^[59-61] Na Figura 1.4 apresenta-se um diagrama exemplificativo do funcionamento de um canal iónico para o caso particular de uma molécula sonda aniónica em solução.^[59]

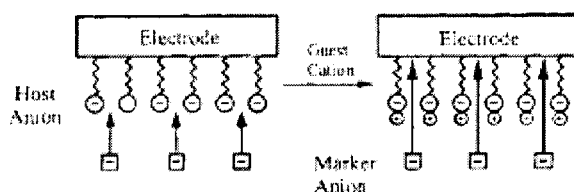
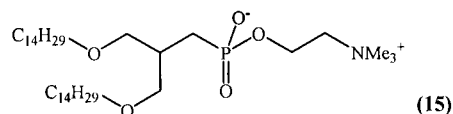
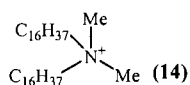
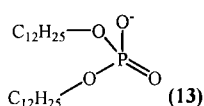


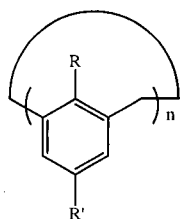
Figura 1.4: Representação esquemática de um canal de iões na presença de uma molécula sonda aniónica em solução.

Neste contexto, Umezawa e colaboradores^[60] descreveram interfaces preparadas pela técnica de Langmuir-Blodgett em eléctrodos de carbono vítreo para reconhecimento de catiões metálicos. Os autores prepararam interfaces a partir dos compostos 13, 14 e 15 (lípidos sintéticos) e usaram as moléculas sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy= bipyridilo). Antes da adição dos catiões não se observou a resposta electroquímica típica da molécula sonda. A adição dos catiões metálicos Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} e K^+ à monocamada promove uma alteração estrutural desta, permitindo a permeação da molécula sonda para o seu interior. As propriedades de reconhecimento da monocamada são indirectamente

detectadas pelo sinal electroquímico da molécula sonda que, por abertura de canais na monocamada, entra em contacto com o eléctrodo de suporte. A remoção dos cátions adsorvidos pode ser efectuada por adição de um agente quelante; por exemplo, o catião Ca^{2+} foi removido por adição de EDTA.^[60]

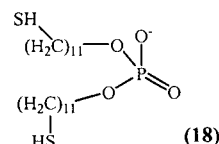


Os mesmos autores usaram derivados de calixarenos, compostos 16 e 17, como receptores para reconhecimento de cátions. A adição dos cátions Cs^+ e Na^+ aos filmes formados a partir dos compostos 16 e 17, respectivamente, induziu alterações da sua permeabilidade devido à ligação dos cátions. Observou-se um aumento da permeabilidade para a molécula sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e uma diminuição da permeabilidade para as moléculas sonda $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{phen})_3]^{2+}$ (phen= 1,10-fenantrolina).^[61]



(16) $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$; $\text{R}' = t\text{-Bu}$; $n = 6$

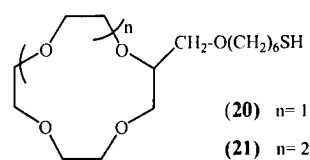
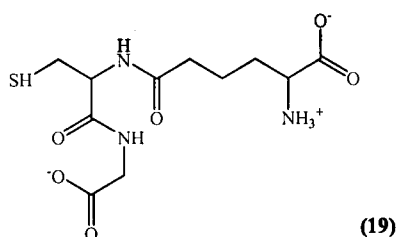
(17) $\text{R} = \text{OCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$; $\text{R}' = \text{C}(\text{Me})_2\text{CH}_2\text{C}(\text{Me})_3$; $n = 4$



(18)

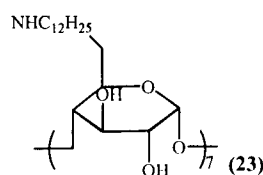
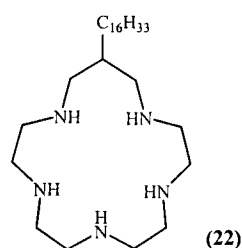
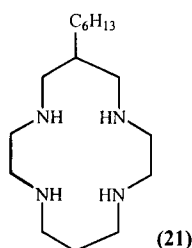
Nashima *et al.*^[62, 63] descreveu também uma monocamada automontada num eléctrodo de Au a partir do composto 18 com vista à sua utilização como membrana para detecção de iões. A resposta electroquímica da molécula sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ em solução foi observada apenas a pH baixo^[62]; no caso da molécula sonda $\text{FcCH}_2\text{NMe}_3^+$ em solução, verificou-se um efeito oposto observando-se a resposta electroquímica da molécula sonda a pH neutro e básico.^[63] A adição de cátions metálicos à monocamada originou também a sua abertura à molécula sonda a pH elevado.

Takehara *et al.*^[64-66] observou um comportamento semelhante num eléctrodo de Au modificado com monocamadas auto-montadas a partir de um derivado de glutathione, composto 19. A resposta electroquímica da molécula sonda $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ foi inibida a pH 5,3 e ocorreu a pH 2,9 após protonação do sistema. A adição de Ca^{2+} originou a resposta mais intensa e a adição de K^+ não originou qualquer resposta da molécula sonda.^[64] Os outros cátions alcalino-terrosos apresentaram um efeito semelhante ao do Ca^{2+} , à excepção do Mg^{2+} , que apresentou uma influência menos pronunciada.^[65] A adição de lantanídeos à monocamada originou também uma resposta da molécula sonda, cerca de 3 ordens de grandeza superior à observada para os cátions alcalino-terrosos, pela seguinte ordem $\text{La}^{3+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Lu}^{3+}$.^[66]



Flink *et al.*^[67] por sua vez, desenvolveu monocamadas auto-montadas em eléctrodos de Au a partir dos compostos 20 e 21, funcionalizados com grupos éter coroa para a detecção de cationes alcalinos em solução aquosa. A avaliação das propriedades de reconhecimento foi efectuada por voltametria cíclica e por espectroscopia de impedância electroquímica. A monocamada resultante da auto-montagem do composto 20, foi capaz de detectar Na^+ , mesmo na presença de um excesso de K^+ de 100 vezes, e a monocamada resultante da auto-montagem do composto 21 apresentou selectividade ao cation K^+ .^[67] O reconhecimento foi detectado pelo processo de oxidação da molécula sonda, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+/3+}$, e em todos os casos observou-se que a complexação dos cationes na monocamada era reversível.

Foram também desenvolvidas monocamadas a partir dos derivados anfífilicos, compostos 22, 23 e 24, para detectar aniões orgânicos, nomeadamente nucleótidos e dicarboxilatos.^[59-61] Os filmes foram formados pela técnica de Langmuir-Blodgett em eléctrodos de carbono vítreo. Neste sistema os aniões ligam-se aos receptores dos filmes carregados positivamente alterando a permeabilidade do filme às moléculas sonda, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ e ácido *L*-ascórbico, existentes em solução. A detecção é efectuada por voltametria cíclica através da monitorização do processo de oxidação-redução das moléculas sonda.



Ainda no âmbito dos canais de iões, e com o objectivo de aplicações na área da tecnologia alimentar, já se encontram descritas monocamadas auto-montadas derivadas de lípidos, usadas para o desenvolvimento de um sensor electroquímico que mimetiza os receptores gustativos humanos.^[68,69]

1.2.2- Interfaces Modificadas com Filmes Poliméricos

Os filmes poliméricos são uma classe de materiais que possuem propriedades eléctricas, electroquímicas e ópticas importantes. Um dos aspectos mais relevantes destes filmes, é que eles podem ser convertidos reversivelmente por transferência electrónica de um estado isolador (estado neutro) para uma forma condutora (estado reduzido/oxidado).^[70]

A deposição pode ser efectuada por via química ou electroquímica, apresentando esta última certas vantagens: o filme é directamente depositado à superfície de um eléctrodo por oxidação/redução do respectivo monómero em solução, e consequentemente a sua espessura pode ser facilmente controlada.

As propriedades apresentadas pelos filmes poliméricos podem ser usadas para converter informação química em sinais eléctricos ou ópticos no estado sólido. Por isso, desde cedo começaram a ser desenvolvidas interfaces baseadas em filmes poliméricos para diversas aplicações, das quais se destaca o desenvolvimento de sistemas que apresentam reconhecimento químico para aplicação em sensores químicos.

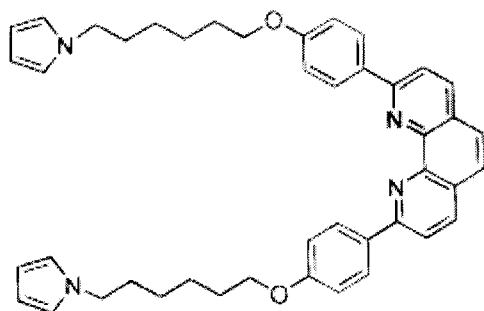
A funcionalização dos polímeros com diversos grupos receptores como por exemplo: éteres coroa, esferandos, calixarenos, ciclodextrinas, entre outros, permitirá o reconhecimento heterogéneo de uma grande variedade de substratos nomeadamente, iões metálicos e moléculas orgânicas e inorgânicas.^[71]

De seguida, descrevem-se alguns exemplos de sistemas para reconhecimento químico baseados em filmes poliméricos funcionalizados a) com receptores diversos e b) com grupos poliéter.

a) Filmes Poliméricos com Receptores Diversos

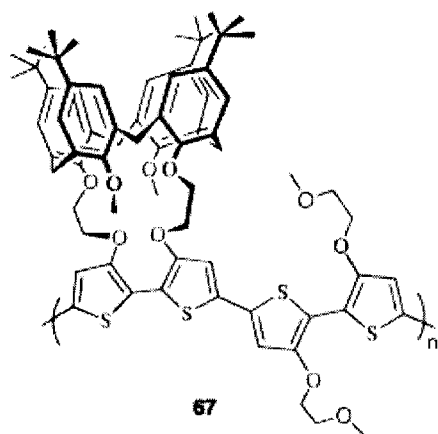
Em 1988 Bidan *et al.*^[72] descreveu a síntese do ligando 24 baseado na 1,10-fenantrolina funcionalizada com grupos pirrole pendentos ligados por cadeias alquila. A electropolimerização do composto 25 na presença de Cu^+ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TEAP/ $\text{CH}_3\text{CN}-\text{CH}_2\text{Cl}_2$, originou o filme $\text{poli}[\text{Cu}(23)_2]$. O voltamograma cíclico do filme resultante apresentou um processo electroquímico reversível a $E_{1/2} = 0,40 \text{ V}$ atribuído ao par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$. Após lavagem do filme com uma solução de $\text{KCN}/\text{CH}_3\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$, verificou-se o desaparecimento do processo electroquímico a $E_{1/2} = 0,40 \text{ V}$. Este processo electroquímico voltou a aparecer após o filme estar em contacto com uma solução $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)$. Como o processo electroquímico referido foi atribuído ao Cu^+ no

filme, estes resultados mostraram ser possível remover o metal do filme. A electropolimerização do composto 25 na ausência de cobre originou filmes que não possuíam a capacidade de ligar iões metálicos. Foi então concluído que o Cu^{2+} funciona como molde químico no processo de polimerização do composto 25, e que a sua remoção após a formação do filme originava cavidades que podem ser usadas para detecção de iões.^[72] Este sistema apresentou propriedades semelhantes para os catiões Zn^{2+} e Co^{2+} .^[73]



24

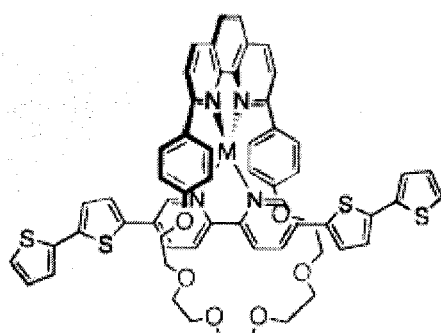
Swager e colaboradores^[74, 75] desenvolveram politiofenos funcionalizados com unidades calix[4]arenos que apresentaram propriedades de reconhecimento químico a catiões alcalinos. O polímero 26 foi caracterizado por voltametria cíclica e espectroscopia de ultravioleta-visível na presença dos catiões Li^+ , Na^+ e K^+ em CH_3CN e THF, respectivamente. Na presença de Na^+ , observou-se um deslocamento do valor de $\lambda_{\text{máx}}$ para menores energias e um deslocamento do pico anódico no voltamograma cíclico para potenciais mais positivos. O polímero não apresentou qualquer alteração das propriedades electrónicas e voltamétricas na presença de K^+ , e apresentou alterações pouco significativas na presença de Li^+ . A reacção de complexação do catião Na^+ no polímero é reversível por aplicação de potencial a 0,70 V, numa solução isenta de Na^+ durante 30 minutos.^[74]



25

Zhu, Carroll, e Swager^[76] descreveram o primeiro filme polimérico condutor resultante da electropolimerização de metalorotaxanos, compostos 27 e 28. Os filmes

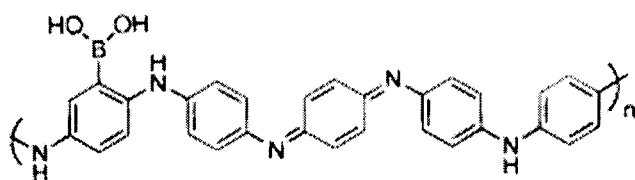
resultantes, poli[27] e poli[28], apresentaram reversibilidade relativamente à complexação dos metais Zn^{2+} e Cu^+ que foi monitorizada por espectroscopia de Uv-Vis. Os autores observaram uma alteração da cor do filme depositado num eléctrodo de ITO de vermelho ($\lambda_{m\acute{a}x.} = 501$ nm) para amarelo ($\lambda_{m\acute{a}x.} = 467$ nm) após lavagem do poli[27] com uma solução $H_2O/NH_2CH_2CH_2NH_2$ 3:1; o tratamento deste filme com iões Zn^{2+} restabelece as propriedades electrónicas originais. Estes resultados mostraram que o filme poli[27] apresenta capacidade para responder a metais de transição; e um comportamento semelhante foi observado para o filme poli[28].



70 ($M = Zn^{2+}$)
71 ($M = Cu^+$)

26, 27 (a - $M = Zn^{2+}$ e b - $M = Cu^+$)

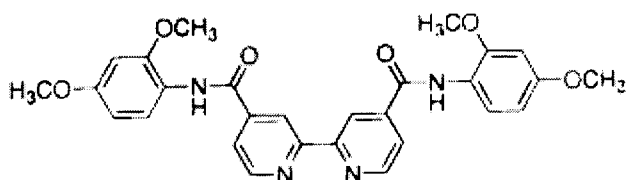
A polianilina funcionalizada com $B(OH)_2$ ^[77] foi estudada na presença de diversos sacarídeos: sorbitol, glicerol, manitol, frutose, sacarose e glucose.^[78] O sistema apresentado por Pringsheim *et al.*^[78], polímero 29, foi polimerizado no interior das paredes de uma cuvete a partir de uma solução aquosa de anilina e ácido 3-aminofenilborónico usando $(NH_4)_2S_2O_8$ como agente oxidante. As propriedades de reconhecimento e detecção do filme resultante poli[29] aos diversos sacarídeos, foram avaliadas por espectroscopia electrónica e comparadas com a resposta apresentada pela polianilina não funcionalizada. A adição de sacarídeos aos filmes poli[29] foi efectuada a pH 7,2 e a monitorização das propriedades electrónicas foi efectuada através da banda a $\lambda_{m\acute{a}x.} = 675$ nm. O sorbitol induziu a maior alteração na absorvância, enquanto que a sacarose foi a única que não provocou alterações no espectro electrónico. Também não se verificaram alterações na absorvância da polianilina não funcionalizada na presença dos mesmos sacarídeos, indicando que a alteração das propriedades electrónicas do polímero se deve à presença do grupo $B(OH)_2$.



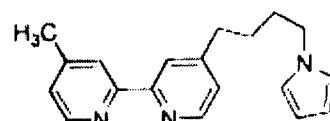
28

Os compostos baseados no ligando bipiridilo são também muito usados como grupo funcional para incorporar em polímeros condutores devido à sua capacidade de coordenarem uma grande variedade de iões metálicos: metais representativos, metais de transição e lantanídeos. Estes ligandos podem ser colocados em comunicação com a cadeia π do polímero por ligação através de cadeias alquilo e a coordenação dos iões metálicos pode originar alterações conformacionais, ópticas ou electroquímicas no polímero condutor permitindo desta forma detectar o reconhecimento.^[79]

Neste contexto destaca-se o sistema poli($[\text{Ru}(30)(31)_2]^{2+}$) descrito por Moutet *et al.*^[80] que apresentou alterações das propriedades de oxidação-redução por interacção com os iões halogenetos Cl^- e F^- . O filme foi preparado por electropolimerização num eléctrodo de Pt, a partir do complexo $[\text{Ru}(30)(31)_2][\text{BF}_4]_2$ previamente sintetizado a partir dos compostos 30 e 31. A resposta voltamétrica do filme foi registada após a adição de halogenetos à solução de electrólito de suporte. Observou-se um deslocamento de cerca de 40 mV para potenciais menos positivos no primeiro processo electroquímico do filme na presença de iões Cl^- . Esta interacção foi atribuída à complexação dos iões Cl^- pelos grupos amida do complexo. O processo de complexação do filme com iões Cl^- mostrou-se reversível por varrimento em electrólito de suporte isento de iões Cl^- . Os autores verificaram ainda que o filme apresentava reconhecimento a iões F^- , mas não apresentava qualquer alteração do processo electroquímico na presença dos iões Br^- e I^- .



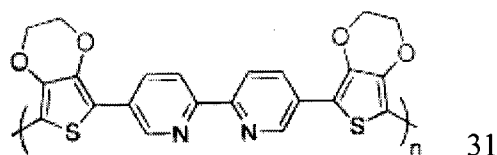
29



30

Zotti e colaboradores^[81] avaliaram as respostas espectroscópica e voltamétrica do filme poli[32] na presença dos substratos H^+ , Li^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} . O filme foi obtido por electropolimerização do monómero 32 numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e apresentou uma absorção máxima a $\lambda_{\text{máx.}} = 466 \text{ nm}$ e um potencial de $E_{1/2} = 0,50 \text{ V}$ (*vs* Ag/Ag^+). A protonação dos grupos piridilo por uma solução $\text{HClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ originou num deslocamento do valor de $\lambda_{\text{máx.}}$ de 60 nm para maiores

comprimentos de onda e um deslocamento do potencial de oxidação de 0,20 V para valores mais positivos. Esta resposta foi atribuída a efeitos de transferência de carga dador-receptor no filme, e é semelhante à observada por Wasielewski,^[82] Tour,^[83] e Swager^[84] em polímeros também funcionalizados com unidades bipiridilo na presença de diversos cátions. Foram observadas respostas semelhantes (deslocamentos de $\lambda_{\text{máx.}}$ para maiores comprimentos de onda e deslocamento do potencial de oxidação para valores mais positivos) após a exposição do filme aos metais divalentes: Fe^{2+} ($\Delta\lambda_{\text{máx.}} = 60 \text{ nm}$ e $\Delta E = 0,20 \text{ V}$) e Cu^{2+} ($\Delta\lambda_{\text{máx.}} = 60 \text{ nm}$ e $\Delta E = 0,15 \text{ V}$) e de uma forma menos pronunciada ao Co^{2+} ($\Delta\lambda_{\text{máx.}} = 35 \text{ nm}$ e $\Delta E = 0,05 \text{ V}$) e Ni^{2+} ($\Delta\lambda_{\text{máx.}} = 20 \text{ nm}$ e $\Delta E = 0,05 \text{ V}$).^[81] Estes resultados foram explicados pelos autores com base no aumento na conjugação do filme como resultado da coordenação bidentada dos íons nas unidades de piridilo, originando uma estrutura mais planar.



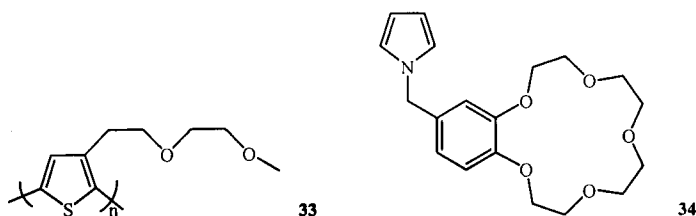
b) Filmes Poliméricos com Grupos Poliéter

Os filmes poliméricos funcionalizados com cadeias poliéter, com grupos éter coroa e grupos éter azacoroa, têm sido dos sistemas para reconhecimento químico os mais estudados.^[82]

Em 1989, Roncali e seus colaboradores^[83] descreveram a síntese do poli[3-(3,6-dioxaheptil)tiofeno], polímero 33, e estudaram as suas propriedades voltamétricas na presença dos electrólitos perclorato de Bu_4N^+ e de Li^+ . Este sistema é referido como o primeiro polímero electroactivo com um grupo funcional covalentemente ligado, para complexação de íons. Na presença do electrólito perclorato de tetrabutylamónio em acetonitrilo, o voltamograma cíclico apresentava dois processos de oxidação a $E_{1/2} \sim 0,50$ e $0,80 \text{ V}$ (vs SCE). A troca de Bu_4N^+ por Li^+ originou um aumento na intensidade de corrente e um deslocamento dos valores de $E_{1/2}$ dos dois processos electroquímicos para potenciais menos positivos. Neste estudo foi também observado que o aumento da concentração de Li^+ em solução, deslocava cada vez mais o potencial e os picos tornavam-se mais estreitos. Os autores atribuíram estes resultados à complexação do lítio no grupo pendente 3,6-dioxaheptil com alteração de conformação da estrutura do politiofeno.^[83, 84] As cadeias éter pendentes mostraram-se, no entanto, incapazes de fazer a discriminação

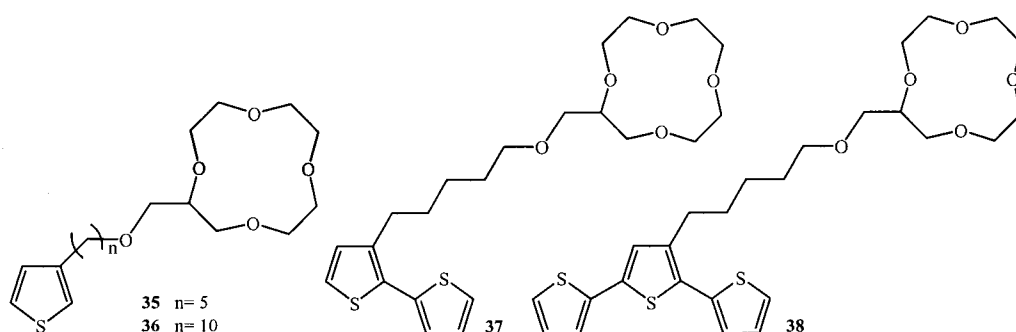
entre os diferentes iões. Os autores explicaram a necessidade de recorrer a grupos éter coroa para obterem um maior grau de organização e conseguirem desta forma respostas mais selectivas. Uma outra comunicação mostrou que o aumento da cadeia poliéter resultava num consecutivo aumento na intensidade de corrente de pico da primeira onda voltamétrica a $E_{pa} = 0,40 \text{ V vs SCE}$ no voltamograma cíclico do polímero na presença de Li^+ .^[85] Os autores sugeriram que a complexação do Li^+ pela cadeia éter pendente originava dois efeitos: uma estrutura mais plana do filme e um aumento da rigidez da estrutura.

Em 1991, foi descrita a funcionalização de um filme polimérico com um grupo éter coroa ligado covalentemente especialmente concebido para a detecção de Na^+ . O composto 34 foi electropolimerizado e o filme resultante foi estudado por voltametria cíclica na presença dos iões Na^+ , Et_4N^+ , K^+ e Li^+ . Não foi observado qualquer sinal de possível complexação dos catiões no filme, apesar do grupo 15-coroa-5 ser reconhecido pela ligação selectiva ao catião Na^+ . Uma das explicações propostas pelos autores baseadas em estudos de modelação molecular, foi a possibilidade de existir um impedimento estereoquímico entre as unidades éter coroa próximas, impossibilitando a complexação de catião Na^+ .^[71]



Em 1993, os grupos de Bäuerle^[85, 87], Garnier^[88], e Swager^[89] também publicaram trabalhos sobre filmes poliméricos com grupos receptores selectivos de iões, covalentemente ligados. O grupo de Bäuerle efectuou um estudo sistemático à selectividade e sensibilidade de poli(alquiltiofenos) funcionalizados com o grupo 12-coroa-4 (compostos 35 a 38), a metais alcalinos nomeadamente Li^+ , Na^+ e K^+ .^[86, 87] A electropolimerização dos compostos 35 e 36 originou produtos oligoméricos solúveis e filmes pouco aderentes, limitando a sua utilização como interface para o reconhecimento químico. No entanto, a electropolimerização dos compostos 37 e 38 originou filmes estáveis devido à maior quantidade da unidade tiofeno existente na estrutura dos monómeros. As propriedades de reconhecimento dos filmes poli[37] e poli[38] foram avaliadas por voltametria cíclica e por medições a potencial constante. A adição de sucessivas quantidades de Li^+ , Na^+ ou K^+ aos filmes poli[37] originou o deslocamento das ondas do voltamograma cíclico para potenciais mais positivos e uma diminuição da intensidade de corrente total do sistema. Estes resultados indicam que o polímero se torna

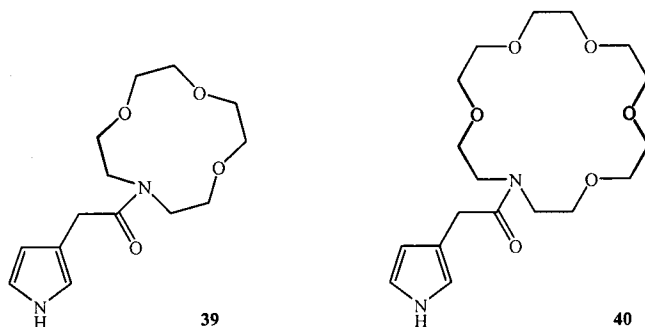
cada vez mais difícil de oxidar. Por sua vez, a medição da intensidade de corrente a potencial fixo na presença dos diferentes cátions, originou comportamentos distintos em função da concentração de cátion. A adição de pequenas quantidades de Li^+ originou diminuições drásticas na intensidade de corrente do filme, enquanto que a adição de Na^+ originou uma diminuição mais gradual; o cátion K^+ foi o cátion que originou uma menor resposta. Os autores concluíram então que o filme apresentava uma maior sensibilidade para o cátion Li^+ e uma menor sensibilidade para o cátion K^+ . Estes resultados concordam com a presença do grupo 12-coroa-4, que é reconhecido pela selectividade para o cátion Li^+ ; no filme poli[38] observou-se um comportamento idêntico, mas em menor extensão.



Garnier e colaboradores^[88, 90, 91] descreveram filmes de polipirrole funcionalizados com grupos monoaza-12-coroa-4 e monoaza-18-coroa-6 substituídos na posição 3, compostos 39 e 40, com vista à obtenção de filmes poliméricos com capacidade para reconhecimento de cátions. A funcionalização do pirrole na posição 3, foi escolhida devido às excelentes propriedades condutoras apresentadas pelos filmes resultantes. Os compostos 39 e 40 foram electropolimerizados em $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ originando filmes estáveis de poli[39] e poli[40]. Os estudos de reconhecimento destes filmes para os cátions Li^+ , Na^+ e K^+ foram efectuados por voltametria cíclica.

O filme poli[39] não apresentou qualquer alteração no voltamograma cíclico na presença dos cátions, quer em solução de CH_3CN , quer em solução aquosa. Esta situação foi atribuída à diferença de tamanho existente entre o grupo monoaza-12-coroa-4 ($1,0 \text{ \AA}$) e os iões metálicos, sendo o Li^+ o mais pequeno com um diâmetro de $1,36 \text{ \AA}$. Por sua vez, o filme poli[40] apesar de não apresentar propriedades de reconhecimento em solução aquosa, devido à solvatação da coroa, apresentou alterações no voltamograma cíclico na presença de iões em CH_3CN . Este filme foi electropolimerizado em electrólito de suporte à base de Li^+ e a adição de Na^+ ou K^+ à solução de electrólito de suporte, originou um deslocamento do potencial de pico anódico (inicialmente a $E_{\text{pa}} = 0,10 \text{ V vs SCE}$) para potenciais mais positivos, $E_{\text{pa}} = 0,48 \text{ V}$ e $0,52 \text{ V}$, respectivamente. No potencial de pico

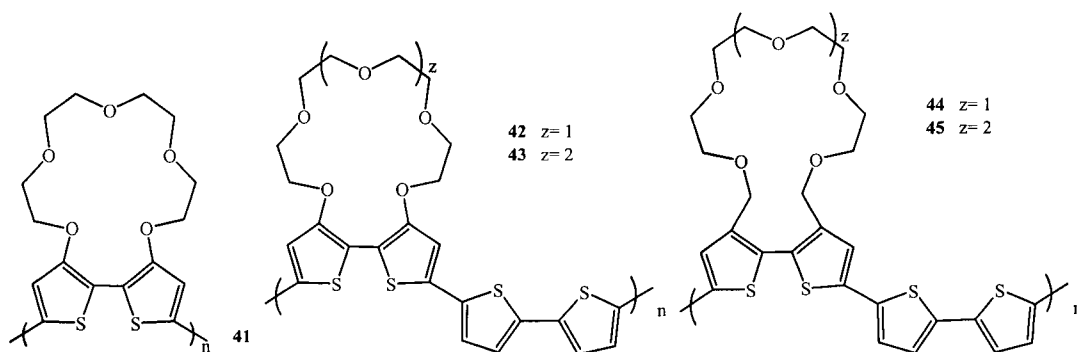
catódico observou-se um efeito menos pronunciado. Este processo é, no entanto, irreversível, dado que não se conseguiu obter o voltamograma cíclico inicial por varrimento em electrólito de Li^+ . Os potenciais de pico anódico a 0,48 V e 0,52 V para o filme na presença de Na^+ e K^+ , respectivamente, foram também directamente obtidos quando o filme foi electropolimerizado nestes electrólitos. A baixa sensibilidade observada para o catião Li^+ foi atribuída ao grande diâmetro da cavidade 18-coroa-6 e à sua capacidade para selectivamente complexar catiões maiores, como é o caso dos catiões Na^+ e K^+ . O deslocamento do valor de potencial de pico para potenciais mais positivos, apresentado pelo filme de polipirrole após complexação com os catiões, já tinha sido observado em filmes de politiofeno funcionalizados com grupos éter coroa [86, 87, 92] e foi interpretado como consequência de uma variação da coplanaridade da cadeia de polipirrole. Esta explicação é confirmada pelos resultados apresentados pelo polipirrole substituído no átomo de azoto e funcionalizado com a unidade benzo-15-coroa-5, que não apresentou qualquer propriedade de reconhecimento electroquímico para catiões alcalinos.^[93] A substituição no átomo de azoto induz uma flexibilidade muito menor à estrutura polimérica que a substituição na posição 3.^[88]



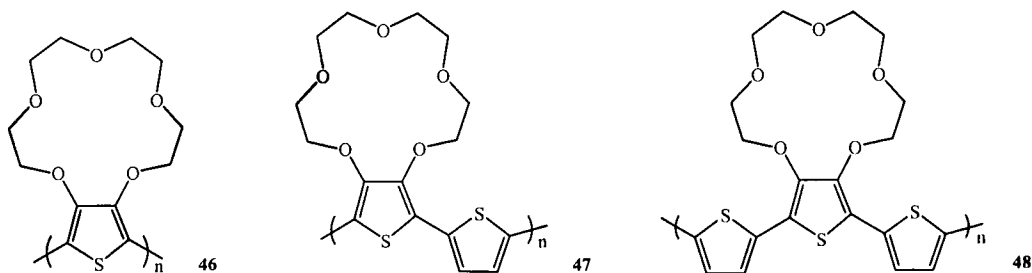
Marsella e Swager^[75, 89, 94, 95, 96]

por sua vez, descreveram sistemas com unidades de bitiofeno funcionalizadas com éteres coroa e as propriedades de reconhecimento foram avaliadas por espectroscopia de ultravioleta-visível. Os filmes poliméricos 41 a 45 foram sintetizados por oxidação química e todos apresentaram uma resposta de Uv-Vis selectiva a iões. Nos polímeros 41 a 43, os oxigénios do grupo éter coroa estão directamente ligados à estrutura do polímero, enquanto que nos filmes 44 e 45 existe um espaçador metileno entre a coroa e o polímero que, além de aumentar o tamanho da cavidade macrocíclica, também impede a doação de densidade electrónica para o anel tiofeno. Os polímeros 41 e 42 mostraram o maior deslocamento do valor de $\lambda_{\text{máx}}$ na presença do catião Na^+ , enquanto que o polímero 43 apresentou uma maior delocamento na presença de K^+ . As diferenças observadas resultam da variação do grau de rotação imposto pelas unidades bitiofeno. Por sua vez os polímeros 44 e 45 apresentam uma menor resposta na presença de iões, que foi

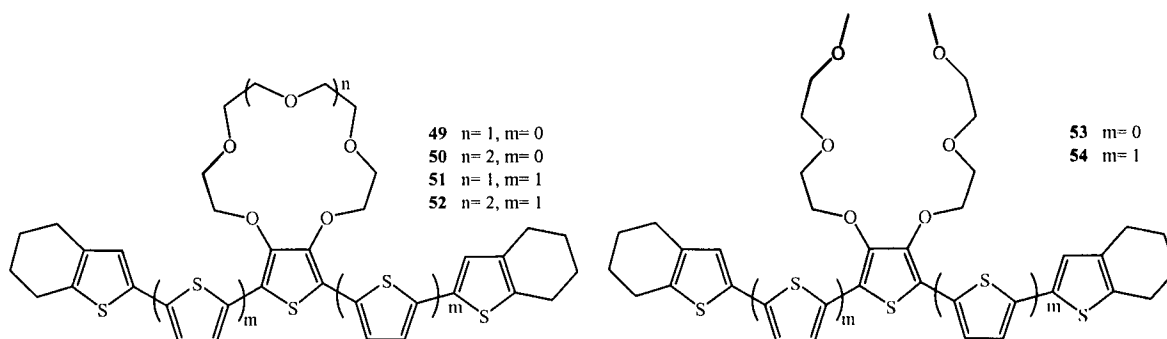
explicada pela sua baixa afinidade para estes iões, uma vez que não ocorre rotação da estrutura.^[82]



Em 1995 Bäuerle^[92] descreveu compostos de tiofeno funcionalizados com grupos éter coroa com objectivo dos oxigénios da coroa interferirem directamente na cadeia π conjugada do polímero. A electropolimerização das unidades monoméricas mono-, bi- e tritiofeno, substituídas com o grupo 15-coroa-5 originou os polímeros 46, 47 e 48, respectivamente, cujas propriedades voltamétricas foram estudadas na presença dos cátions Li^+ , Na^+ e K^+ . O polímero 46 foi o que apresentou a maior sensibilidade para os metais alcalinos, sendo que a adição de um equivalente de Li^+ , Na^+ ou K^+ por grupo éter coroa, originou um deslocamento no potencial de oxidação para potenciais mais positivos. A adição de 2 equivalentes de ião por unidade monomérica originou deslocamentos de 211, 217 e 127 mV para os iões Li^+ , Na^+ e K^+ , respectivamente. No caso do polímero 47, o efeito mais acentuado foi observado na presença de um excesso de Na^+ de cerca de 2 vezes, com uma variação de potencial de 57 mV. Os cátions Li^+ e K^+ originaram um efeito semelhante, mas apresentaram deslocamentos de potencial menos significativos, cerca de metade do observado para o catião Na^+ . Por sua vez, a resposta voltamétrica do polímero 48 permaneceu praticamente inalterada durante o varrimento potenciodinâmico na presença dos cátions alcalinos. Nos polímeros 46 e 47 os maiores efeitos foram observados para o catião Na^+ , como era esperado dada a semelhança de tamanho entre o Na^+ e a cavidade 15-coroa-5. A explicação avançada para o facto de o polímero 48 não apresentar sensibilidade para os cátions alcalinos estudados, consiste na baixa concentração dos locais receptores existentes no filme. Deverá ser necessário uma maior concentração de locais receptores para a obtenção de um sinal adequado (ou seja, em cada unidade de tiofeno). Os sistemas estudados posteriormente com uma maior concentração de locais receptores originaram melhores resultados, e como tal este será um factor a ter em conta na concepção de materiais para reconhecimento molecular.



Os mesmos investigadores, usando estruturas semelhantes às apresentadas anteriormente (46 a 48), sintetizaram uma série de oligômeros de tiofeno com grupos 15-coroa-5 e 18-coroa-6 (filmes 49 a 52) e com cadeias pendentes de 1,4,7-trioxaoctil (filmes 53 e 54).^[97] A voltametria cíclica foi usada para determinar o efeito dos cátions Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ e Ba^{2+} no potencial de oxidação dos compostos 49 a 54. Os resultados mostraram a existência de uma correlação entre o tamanho dos cátions e o tamanho do macrociclo. Os oligômeros 50 a 52 com o grupo 18-coroa-6 apresentaram o maior deslocamento de $E_{1/2}$ para potenciais mais positivos na presença do cátion K^+ . Também se observou uma maior sensibilidade destes compostos para o cátion amônio relativamente aos outros que possuem uma coroa mais pequena. Os oligômeros com a cavidade mais pequena (49 e 51) apresentaram respostas mais acentuadas para os cátions Li^+ e Na^+ , o que também reflecte o efeito do tamanho da cavidade. Os oligômeros 53 e 54 com a cadeia pendente de éter polialquilo apresentaram respostas mais acentuadas para o cátion Li^+ , explicada pela sua melhor capacidade para envolver este pequeno cátion.

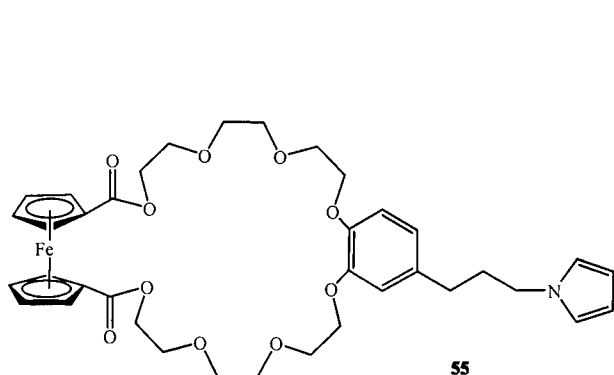


A presença do cátion bivalente Ba^{2+} , originou em todos os filmes deslocamentos anódicos superiores aos observados com os cátions monovalentes, sendo os oligômeros 50 e 53 os que apresentaram o maior deslocamento de potencial, 296 mV. Foram realizadas experiências de competição para determinar o valor de $E_{1/2}$ em misturas equimolares de Li^+ , Na^+ e K^+ e de Li^+ , Na^+ , K^+ e Ba^{2+} . No primeiro caso obtiveram-se os maiores deslocamentos para o composto 51 de 174 mV e para o composto 49 de 154 mV. No segundo caso, os deslocamentos observados foram superiores: de 237 mV para o composto 49 e 226 mV para o composto 51. Estes resultados mostraram que os deslocamentos

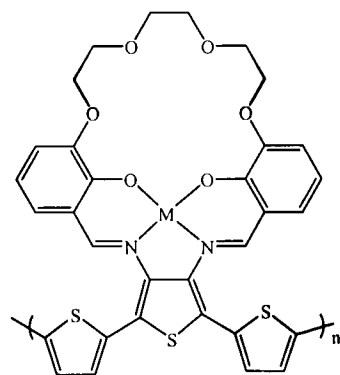
observados foram semelhantes aos obtidos nas experiências apenas com o cátion Ba^{2+} . Foi portanto concluído que o cátion Ba^{2+} é neste caso selectivamente detectado na presença dos outros cátions.^[97]

Em 1997 Ion e colaboradores^[98] descreveram um filme de polipirrole funcionalizado com um receptor éter coroa ligado a uma unidade ferroceno: o monómero consistia numa unidade de pirrole covalentemente ligada a um anel benzocorona com um grupo ferroceno electroactivo, composto 55. Esta espécie possui um espaçador propilo entre o polímero e o receptor originando uma estrutura mais estável, contrariamente a estudos anteriores efectuados com compostos que não possuíam este espaçador.^[93] O composto 55 foi electropolimerizado em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN originando um filme à superfície de um eléctrodo de platina com um processo de oxidação a $E_{1/2} = 0,56 \text{ V vs Ag/Ag}^+$, relativo ao par ferroceno/ferrocénio. Este foi o processo monitorizado para estudar as propriedades de reconhecimento do filme poli[55] aos cátions Ba^{2+} e Ca^{2+} . Neste caso, o reconhecimento dos cátions é baseado em alterações da resposta electroquímica do par ferroceno/ferrocénio, em vez da resposta electroquímica do polipirrole. A adição de quantidades sucessivas de Ba^{2+} durante o varrimento potenciodinâmico originou uma diminuição de intensidade da onda a $0,56 \text{ V}$ e a formação de uma nova onda a $0,68 \text{ V}$. O crescimento do novo processo electroquímico a $E_{1/2} = 0,68 \text{ V}$ atinge um máximo com adições sucessivas de Ba^{2+} , e a onda do polímero original a $0,56 \text{ V}$ desaparece completamente quando o Ba^{2+} se encontra em solução em largo excesso. O largo excesso de Ba^{2+} foi descrito como sendo necessário para ocorrer a complexação em todos os locais receptores do filme.

A adição de Ca^{2+} ao filme poli[55] originou uma alteração semelhante no voltamograma cíclico do filme. O processo electroquímico do filme original a $E_{1/2} = 0,56 \text{ V}$ diminuiu de intensidade de corrente, tendo surgido um novo processo electroquímico a $E_{1/2} = 0,66 \text{ V}$, que aumenta de intensidade de corrente com o aumento da concentração de Ca^{2+} em solução. Não foram neste caso realizadas experiências de competição entre os dois cátions Ba^{2+} e Ca^{2+} , devido à proximidade do valor de $E_{1/2}$ observado para os filmes complexados com estes cátions. No entanto, a partir dos declives das curvas de intensidade de corrente em função da concentração de cátion, os autores verificaram que o filme é cerca de 10 vezes mais sensível a Ba^{2+} do que a Ca^{2+} . Este filme também foi estudado na presença de outros cátions alcalinos (Li^+ , Na^+ e K^+) e alcalino terrosos (Mg^{2+}), mas não se verificaram quaisquer alterações no voltamograma cíclico.^[98]



55



56

Reddinger e Reynolds^[99] publicaram em 1998 um novo filme electroactivo baseado em politiofeno com a capacidade de coordenar e responder simultaneamente a iões metálicos e a moléculas não iónicas. O filme poli[56] baseado num monómero tritiofeno ligado a uma base de Schiff tem a capacidade de alojar metais de transição. A cadeia éter polialquilo que faz a ponte entre os anéis fenilo, cria um local adicional para coordenação de um segundo ião metálico. As propriedades de reconhecimento do filme poli[56] foram estudadas por voltametria cíclica para os catiões Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} e Ba^{2+} e para as moléculas de piridina e trifenílfosfina. Os filmes foram obtidos por electropolimerização do monómero em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_2Cl_2 . A adição de $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ dos referidos catiões à solução de electrólito de suporte ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN) originou deslocamento do valor de $E_{1/2}$ do filme para potenciais mais positivos na seguinte ordem: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. O Ba^{2+} foi o catião que originou o maior deslocamento de potencial (de 145 mV) e o Li^+ foi o que apresentou o menor deslocamento de potencial (de 25 mV). Nos voltamogramas cíclicos do filme na presença dos catiões Li^+ e Na^+ observaram-se ondas voltamétricas especialmente estreitas, que foram atribuídas pelos autores à elevada mobilidade destes catiões relativamente aos catiões bivalentes. O varrimento potenciodinâmico do filme poli[55] na presença de Mg^{2+} e Ba^{2+} deslocou irreversivelmente o potencial de $E_{1/2}$ do polímero.^[99] A resposta voltamétrica de filmes resultantes de poli[55] depositados à superfície de um eléctrodo de carbono vítreo também foi estudada na presença das bases de Lewis piridina e trifenílfosfina. A adição de uma solução 5 nmol dm^{-3} de piridina originou uma perda de electroactividade maior que 75% no processo catódico que foi atribuída à coordenação ao centro metálico. O varrimento potenciodinâmico do filme numa solução isenta de piridina reestabeleceu a electroactividade em 50%; o filme apresentou um comportamento semelhante na presença de trifenílfosfina.^[99]

Para os polímeros acima descritos, o reconhecimento de catiões foi baseado principalmente na modificação das propriedades electroquímicas do filme, no entanto,

alguns exemplos mostraram que as propriedades electrónicas destes materiais podem também ser afectadas após complexação, e como tal, podem ser usadas para a detecção do reconhecimento.

Os polímeros condutores representam assim um dos tipos de interfaces mais usadas para o desenvolvimento de materiais com propriedades de reconhecimento. Apesar das propriedades físico-químicas destes materiais terem vindo a evoluir consideravelmente nas últimas duas décadas, há autores que consideram que neste momento se está apenas no início do desenvolvimento de estruturas supramoleculares baseadas em polímeros condutores.^[79] Apesar da intensa investigação nesta área, o que muitas vezes falta aos sistemas de reconhecimento desenvolvidos é um mecanismo viável de detecção. Neste contexto, os polímeros condutores são considerados como uma classe de materiais promissora capaz de preencher esta lacuna.^[79]

1.3- OBJECTIVO DO TRABALHO

O trabalho descrito nesta dissertação está inserido na temática de reconhecimento de cátions e consiste na modificação de interfaces com filmes poliméricos derivados dos compostos $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$ e $[\text{Cu}(\text{3-MeOsaltMe})]$, e na avaliação das suas propriedades de reconhecimento a cátions do grupo I (Li^+ e K^+) e do grupo II (Ba^{2+} e Mg^{2+}).

Os complexos de Ni(II) e Cu(II) usados para a modificação das interfaces possuem na sua estrutura molecular, esquematizada na Figura 1.5, uma pseudo coroa formada pelos átomos de oxigénio ligados ao centro metálico e pelos átomos de oxigénio dos grupos metoxilo do fragmento de aldeído.

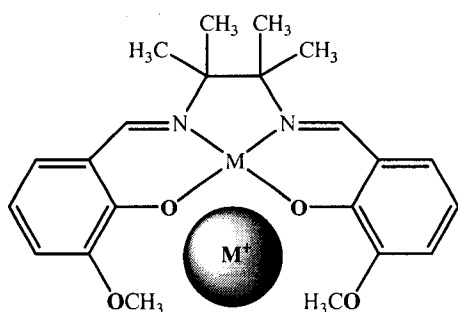


Figura 1.5: Estrutura dos complexos de níquel(II) e cobre(II). $M = \text{Ni}$, $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$ e $M = \text{Cu}$, $[\text{Cu}(\text{3-MeOsaltMe})]$ usados neste trabalho.

Estes complexos apresentam em solução propriedades de reconhecimento a cátions representativos e lantanídeos, que foram avaliadas por espectroscopia de ultravioleta-

visível e voltametria cíclica (processo de redução do complexo).^[100, 101] a interacção dos cátions com os complexos originou deslocamentos do valor de $\lambda_{\text{máx}}$ das várias bandas observadas nos espectros electrónicos, bem como deslocamentos dos potenciais de pico de redução e/ou aparecimento de novas bandas voltamétricas.

Como estes complexos pertencem a um conjunto de compostos que podem ser depositados à superfície de eléctrodos por electropolimerização oxidativa, originando filmes poliméricos electroactivos,^[102-106] pretende-se verificar se as propriedades de reconhecimento químico observadas em solução, podem ser extendidas a processos de reconhecimento em fase heterogénea, fazendo neste caso uso das propriedades electroquímicas de oxidação e espectroscópicas dos respectivos filmes poliméricos.

Assim, os compostos $[M(3\text{-MeOsaltMe})]$ em que $M = \text{Ni}$ e Cu , Figura 1.5, foram electropolimerizados em TBAP/ CH_3CN e originaram filmes electroactivos bastante estáveis que foram estudados na presença dos cátions monovalentes Li^+ e K^+ e bivalentes Mg^{2+} e Ba^{2+} . A escolha dos cátions foi efectuada tendo em conta a carga e o tamanho iónico relativo; escolheram-se iões com tamanhos semelhantes e carga diferente, assim como iões com carga semelhante e tamanho diferente, como se pode observar na representação da Figura 1.6. Desta forma pretende-se verificar qual das propriedades é determinante no processo de reconhecimento químico.

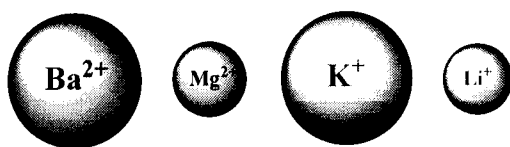


Figura 1.6: Tamanho iónico relativo dos diferentes cátions usados neste trabalho: Colocar diâmetros iónicos

Após a deposição dos filmes, as propriedades de reconhecimento foram avaliadas por várias técnicas por comparação das propriedades dos filmes em TBAP/ CH_3CN e em $\text{MClO}_4/\text{TBAP}/\text{CH}_3\text{CN}$: voltametria cíclica (VC), microbalança de cristal de quartzo sob controlo electroquímico (EQCM), espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS), microscopia electrónica de varrimento (SEM), microscopia de força atómica (AFM), espectroscopia electrónica (Uv-Vis) e espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

CAPÍTULO 2

Descrição das Técnicas Usadas

O estudo das propriedades de interfaces modificadas com filmes poliméricos electroactivos é normalmente efectuado recorrendo a um número elevado de diferentes técnicas, dada a complexidade destes sistemas heterogéneos.

As técnicas electroquímicas são normalmente usadas para obter informações sobre os processos electroquímicos do filme depositado, mas também podem dar indicações sobre a estabilidade/durabilidade electroquímica do filme, a condutividade do mesmo e a quantidade de centros electroactivos existentes. As técnicas gravimétricas são usadas no estudo da deposição dos filmes na interface, assim como no estudo da troca de espécies que ocorre entre a interface modificada e a solução durante o processo de oxidação-redução, para a manutenção da electroneutralidade do filme.

Para a caracterização estrutural e electrónica recorre-se normalmente às técnicas espectroscópicas como por exemplo, infravermelho, ultravioleta-visível e raios X. As informações de carácter morfológico podem ser obtidas recorrendo a técnicas de microscopia. Dependendo da resolução pretendida e das propriedades da amostra pode-se usar microscopia de varrimento com sonda e/ou microscopia electrónica de varrimento.

Idealmente, todas as técnicas usadas na caracterização de filmes poliméricos depositados à superfície de um eléctrodo, deveriam ser efectuadas *in situ* dado que, algumas propriedades podem ser intrínsecas ao ambiente electroquímico, nomeadamente aquelas em que o solvente, a força iónica, o potencial e gradientes de concentração possam ser importantes. Na prática, nem sempre é possível utilizar as técnicas *in situ* devido a limitações experimentais. Por isso, a interpretação dos resultados obtidos através de experiências realizadas *ex situ* deve ser feita com cuidado.^[107]

Neste capítulo apresentam-se resumidamente os fundamentos teóricos e aspectos experimentais das técnicas usadas neste trabalho na caracterização dos filmes poliméricos e no estudo das propriedades de reconhecimento de catiões.

2.1- VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria cíclica é uma das técnicas electroquímicas mais usadas na caracterização de interfaces modificadas por filmes poliméricos electroactivos. Esta técnica, permite não só fazer a deposição das espécies, como também a caracterização electroquímica das interfaces resultantes.

Começa por se descrever os princípios básicos desta técnica para soluções contendo espécies electroactivas, introduzindo-se posteriormente os princípios associados à caracterização de interfaces modificadas.

2.1.1- Voltametria Cíclica - Aspectos Gerais

A voltametria cíclica é uma técnica que envolve a aplicação de um varrimento de potencial ao eléctrodo de trabalho. Quando ocorre uma reacção de eléctrodo, observa-se uma corrente faradaica resultante da reacção electroquímica, e uma corrente capacitiva, resultante da variação da carga da dupla camada ao longo do varrimento de potencial.^[108] Assim, os parâmetros a ter em conta numa experiência de voltametria cíclica são: (1) o valor do potencial inicial, (2) a direcção de varrimento inicial, (3) a velocidade de varrimento e (4) o valor do potencial final.

Convencionalmente, nestas experiências usa-se um sistema de três eléctrodos em que o eléctrodo polarizável (eléctrodo de trabalho) é submetido a um potencial aplicado por uma fonte externa (potenciostato) que está a ser controlado pelo eléctrodo de referência. O fluxo da corrente, resultante da aplicação do potencial, é mantido com a ajuda de um eléctrodo auxiliar. Este sistema faz com que a corrente não passe pelo eléctrodo de referência.

Assim, o eléctrodo de trabalho está mergulhado numa solução não agitada, e faz-se variar o potencial a uma velocidade de varrimento constante entre os potenciais limites escolhidos. O valor do potencial inicial, E_1 , é escolhido de modo a que a espécie não seja electroactiva a esse valor de potencial. A variação pode ser efectuada para potenciais mais positivos, variação anódica (+v), ou para potenciais mais negativos, variação catódica (-v), até ao valor de potencial E_2 , invertendo-se de seguida o sentido do varrimento até ao potencial E_1 novamente. Neste espaço de tempo pode formar-se à superfície do eléctrodo a espécie oxidada por perda de um ou mais electrões para a superfície do eléctrodo e/ou a espécie reduzida por captação de um ou mais electrões pela superfície do eléctrodo de trabalho, consoante se faça uma variação anódica ou catódica, respectivamente.

A representação gráfica da intensidade de corrente eléctrica em função do potencial aplicado corresponde a um voltamograma cíclico.^[109]

Existe uma multiplicidade de factores que condicionam o valor da intensidade de corrente eléctrica, dos quais se destacam três que podem ser considerados como os mais importantes: (1) difusão da espécie electroactiva do interior da solução até à superfície do eléctrodo, (2) velocidade da reacção de transferência electrónica entre a espécie

electroactiva e o eléctrodo, e (3) existência ou inexistência de reacções químicas paralelas com as espécies electroactivas.^[110]

Assim, dependendo da velocidade de transferência electrónica e da velocidade de difusão da espécie electroactiva da solução até ao eléctrodo, o processo de transferência de carga num sistema electroquímico pode ser classificado como reversível, irreversível ou quasi-reversível.

Sistema Reversível

Se para um dado sistema electroquímico, a transferência dos electrões entre a espécie electroactiva e o eléctrodo ocorrer a velocidades elevadas, e se não houver qualquer tipo de reacção em que participem as espécies formadas, a intensidade de corrente eléctrica resultante vai depender apenas da difusão das espécies electroactivas de, e para a solução, obtendo-se um voltamograma cíclico semelhante ao apresentado na Figura 2.1.

Figura 2.1: Voltamograma cíclico típico de um processo electroquímico reversível, e representação dos parâmetros electroquímicos.

Para uma situação semelhante à descrita pela Equação 1, o valor da intensidade de corrente de pico, i_p , é dado pela equação de Randles-Sevcik, Equação 2:



$$i_{pc} = 0,4463nFAC_{ox} \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} D_{ox}^{1/2} v^{1/2} \quad (2)$$

em que, n é o número de electrões envolvidos no processo; F a constante de Faraday; A a área do eléctrodo em cm^2 ; D_{ox} o coeficiente de difusão da espécie oxidante em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$; C_{ox} a concentração da espécie oxidante em mol cm^{-3} ; v a velocidade de varrimento em V s^{-1} ; R é a constante dos gases e T a temperatura em K. Resolvendo a Equação 2 por substituição das constantes obtém-se:

$$i_{pc} = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_{ox} D_{ox}^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

Esta equação permite o cálculo dos coeficientes de difusão das espécies electroactivas, se forem anulados todos os outros processos de transporte de massa e se o processo for reversível, através da representação gráfica da intensidade de corrente em função da raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial ($i = f v^{1/2}$).^[121]

$$D_{ox}^{1/2} = \left(\frac{\text{declive}}{(2,69 \times 10^5) n^{3/2} AC_{ox}} \right)^2 \quad (4)$$

Os critérios de diagnóstico para avaliação de um processo reversível encontram-se a seguir resumidos:^[111]

- 1) $|i_{pa}/i_{pc}| = 1$
- 2) $i_p \propto v^{1/2}$;
- 4) E_p é independente de v ;
- 4) $\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = 0,057/n$ V
- 5) $|E_p - E_{p/2}| = 0,0566/n$ V.

Sistema Irreversível

Para os sistemas em que a velocidade de transferência electrónica é muito baixa, observa-se apenas intensidade de corrente no sentido directo do varrimento de potencial. Na Figura 2.2 apresenta-se um voltamograma cíclico típico de um processo electroquímico irreversível.



Figura 2.2: Voltamograma cíclico típico de um processo electroquímico irreversível.

Os critérios de diagnóstico para um processo irreversível são:^[111]

- 1) Inexistência de onda voltamétrica no varrimento inverso de potencial ou se existir, tiver uma forma muito distorcida;
- 2) $i_p \propto v^{1/2}$;
- 3) O valor de E_{pc} desloca-se $-0,030/\alpha n$ V por aumento de década de v ;
- 4) $|E_{pc} - E_{p/2}| = 0,048/\alpha n$ V.

Sistema Quasi-Reversível

Qualquer sistema que apresente um conjunto misto das características enunciadas nos pontos anteriores, apresenta características intermédias de reversibilidade e designa-se por sistema quasi-reversível. Neste caso, a velocidade de transferência electrónica é baixa, mas suficiente para que a corrente eléctrica anódica e catódica se manifeste. Na Figura 2.3 apresenta-se um voltamograma cíclico típico de um processo electroquímico quasi-

reversível. Os critérios de diagnóstico para estes casos encontram-se descritos na literatura.^[112]



Figura 2.3: Voltamograma cíclico típico de um processo electroquímico quasi-reversível.

2.1.2- Voltametria Cíclica de Eléctrodos com Espécies Electroactivas Adsorvidas

Quando as espécies electroactivas se encontram depositadas à superfície do eléctrodo de trabalho, o comportamento voltamétrico observado neste caso, é distinto do observado quando as espécies electroactivas se encontram em solução.

Para uma monocamada de material electroactivo depositado à superfície do eléctrodo de trabalho, obtém-se um voltamograma cíclico para um processo de oxidação-redução reversível, semelhante ao apresentado na Figura 2.4. Neste caso, o passo limitante do processo de transferência electrónica não depende da difusão da espécie electroactiva, uma vez que o material electroactivo já se encontra à superfície do eléctrodo, mas da cinética da reacção de oxidação-redução.

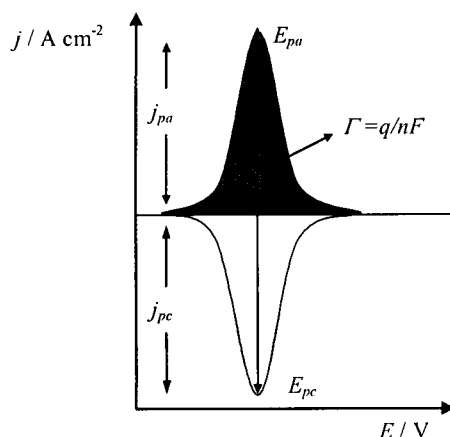


Figura 2.4: Voltamograma cíclico típico de um processo electroquímico reversível de uma monocamada depositada à superfície do eléctrodo.

A intensidade de corrente de pico para uma experiência de voltametria cíclica de espécies electroactivas imobilizadas à superfície de um eléctrodo, é descrita pela seguinte equação:^[113]

$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \Gamma}{4RT} \nu \quad (5)$$

onde Γ representa o grau de cobertura electroactiva e os restantes símbolos têm o significado habitual.

A determinação do grau de cobertura electroactiva, Γ , pode ser efectuada por análise coulométrica do sistema, tendo em conta que a quantidade total de espécie electroactiva do sistema é fixa, a partir da seguinte equação:

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (6)$$

em que Q é a carga consumida durante o processo de oxidação em C resultante da integração da área sob a onda voltamétrica ($Q = \int i dt$), e os restantes parâmetros têm o significado habitual.

No entanto, este procedimento só é válido se durante o varrimento de potencial o filme polimérico sofrer oxidação ou redução na sua totalidade. Por isso, a determinação de Γ deve ser efectuada a partir de voltamogramas cíclicos adquiridos a velocidades de varrimento de potencial baixas, para assegurar que ocorre transferência electrónica em todos os centros electroactivos. Caso contrário, a carga calculada não será representativa da quantidade total de espécie depositada sobre a superfície do eléctrodo. Uma monocamada apresenta tipicamente valores de Γ na ordem de $0,1 \text{ nmol cm}^{-2}$.

Como se pode constatar pela Equação 5, nestes sistemas observa-se uma proporcionalidade entre a intensidade de corrente eléctrica, e a velocidade de varrimento de potencial ($i \propto v$), contrariamente ao observado para as espécies electroactivas em solução, em que a intensidade de corrente eléctrica é proporcional à raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial ($i \propto v^{1/2}$).

Assim, para experiências de voltametria cíclica com monocamadas depositadas à superfície do eléctrodo de trabalho, o processo considera-se electroquimicamente reversível quando:

- 1) a razão i_{pc}/i_{pa} é unitária;
- 2) os potenciais de pico anódico e catódico são semelhantes ou seja, $\Delta E_p = 0 \text{ V}$.

Quando à superfície do eléctrodo se encontram depositados filmes com multicamadas poliméricas, o voltamograma cíclico pode apresentar um comportamento diferente do observado para uma monocamada. Para estes sistemas é necessário considerar 3 factores que podem alterar o perfil do voltamograma cíclico: (1) transferência electrónica na interface eléctrodo/filme, (2) transporte de carga até às regiões mais afastadas da interface eléctrodo/filme, e (3) permeabilidade do filme a espécies necessárias para a compensação de carga.^[113]

Uma análise da variação da intensidade de corrente eléctrica em função da velocidade de varrimento de potencial permite diagnosticar qual o processo que controla a reacção electroquímica num eléctrodo modificado com multicamadas.

Se o processo de transporte de carga ao longo do filme é mais rápido que a transferência electrónica na interface eléctrodo/solução ou seja, a zona reaccional atinge a superfície exterior do filme no decorrer da experiência, a intensidade de corrente de pico varia linearmente com a velocidade de varrimento de potencial à semelhança do que acontece com uma monocamada. Este comportamento é normalmente observado em filmes poliméricos finos.

Quando o transporte de carga no interior do filme é um processo mais lento que a transferência electrónica na interface eléctrodo/filme, a zona reaccional originada pela reacção de oxidação/redução não se estende até à interface polímero/solução. Neste caso, a intensidade de corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varrimento de potencial, tal como acontece para as espécies electroactivas em solução. Este comportamento observa-se normalmente em eléctrodos modificados com filmes poliméricos espessos ou em filmes finos quando se utilizam elevadas velocidades de varrimento de potencial devido à redução do tempo experimental. Pode-se utilizar a equação de Randles-Sevcik nestes casos, Equação 2, para determinar o coeficiente de difusão associado ao transporte de carga nos eléctrodos modificados com filmes poliméricos espessos.^[113]

Grau de Oxidação de Filmes Poliméricos Depositados à Superfície de Eléctrodos

O grau de oxidação em filmes poliméricos, n , também designado por grau de dopagem, pode ser determinado experimentalmente por análise coulométrica do sistema, para situações em que a carga associada à degradação do filme é desprezável e admitindo que o processo de polimerização electroquímica é 100% eficiente.

Para tal, e no caso particular dos filmes estudados neste trabalho, considera-se que o consumo de carga que ocorre na preparação do filme por electropolimerização tem origem em três processos electroquímicos: (1) polimerização, (2) processo de oxidação-redução do ligando e (3) processo de oxidação-redução do centro metálico. Considera-se ainda que, durante a oxidação-redução do filme em electrólito de suporte, o consumo de carga deve envolver apenas os processos (2) e (3).^[102, 103, 105, 106]

Assim, a polimerização que ocorre por ligação entre os fragmentos de aldeído, envolve a remoção de um electrão e um protão por cada anel benzénico, ou seja, dois

electrões por monómero. Considerando a extensão da oxidação do anel benzénico como y electrões por anel ($2y$ por monómero), e a oxidação do centro metálico $M(II/III)$ ($M = Ni$ ou Cu) como z electrões por cada centro metálico ($z = 0$ ou 1), a razão entre a carga anódica do processo de polimerização e a carga envolvida no varrimento anódico do filme, permite calcular o grau de oxidação, n , para cada um dos filmes, a partir das seguintes expressões:

$$\frac{Q_{pol.}}{Q_{filme}} = \frac{2 + 2y + z}{2y + z} \quad (7)$$

$$n = 2y + z \quad (8)$$

Para que a Equação 7 tenha significado físico é necessário que o valor de y seja positivo. Esta situação apenas é válida para filmes preparados com um ciclo de varrimento de potencial, uma vez que para um maior número de ciclos de varrimento de potencial, é necessário, considerar a oxidação do filme formado entretanto.^[102, 103, 105, 106]

2.2- MICROBALANÇA DE CRISTAL DE QUARTZO SOB CONTROLO ELECTROQUÍMICO

A microbalança de cristal de quartzo (QCM) é uma técnica que se baseia no comportamento piezoelétrico de um cristal de quartzo e que consiste na deformação do cristal na presença de um campo eléctrico.

Em 1880, Pierre e Jacques Curie observaram que certos cristais quando comprimidos em determinadas direcções apresentavam carga em certas porções da superfície, e que esta era proporcional à pressão exercida. Este fenómeno foi denominado por Hankel de efeito piezoelétrico. Nos anos seguintes muitos físicos tentaram interpretar o fenómeno e apresentar uma explicação termodinâmica para o efeito piezoelétrico. Destaca-se o trabalho apresentado por Voigt que estudou o efeito piezoelétrico em 32 classes de cristais.^[114] Mais tarde, em 1959 Sauerbrey^[115] apresentou uma equação que relaciona a frequência de vibração de um cristal de quartzo com variações de massa que ocorrem à sua superfície:

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2 \Delta M_q}{A_p \sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (13)$$

em que Δf é a variação de frequência medida, f_0 é a frequência de ressonância do quartzo, ΔM é a variação de massa por unidade de área (g cm^{-2}), A_p é a área piezoelétrica do cristal de quartzo (cm^2), μ_q é a velocidade acústica do quartzo ($2,947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$) e ρ_q é a densidade do quartzo ($2,648 \text{ g cm}^{-3}$).

Esta equação mostra que, se a massa do cristal aumenta (por exemplo, por adsorção de material por um lado da superfície do eléctrodo) em consequência a frequência de ressonância do cristal diminui de uma forma proporcional. Esta situação observa-se apenas quando a combinação do cristal e da massa adsorvida se comporta como um sistema único.

A Equação 13 pode assumir uma forma mais simplificada por substituição das constantes relativas às propriedades do quartzo:

$$\Delta f = -2,26 \times 10^{-6} f_o^2 \frac{\Delta M_q}{A_p} \quad (14)$$

em que os símbolos possuem o significado habitual. A medição de pequenas variações de massa torna-se desta forma possível por QCM, baseada na relação existente entre variações de massa de materiais depositados à superfície de um cristal e na oscilação de frequência do cristal.^[116, 117]

Na Figura 2.5 está representado o esquema da montagem de um cristal de quartzo. A aplicação de um campo eléctrico alternado entre os dois eléctrodos de metal (normalmente Au ou Pt) depositados em faces opostas do cristal, origina uma oscilação do cristal paralelamente a estas superfícies. A frequência de ressonância desta oscilação (f_0) está inversamente relacionada com a espessura do cristal. Por exemplo, um cristal com uma espessura de 320 μm tem uma frequência de ressonância de aproximadamente 5 MHz.^[118]

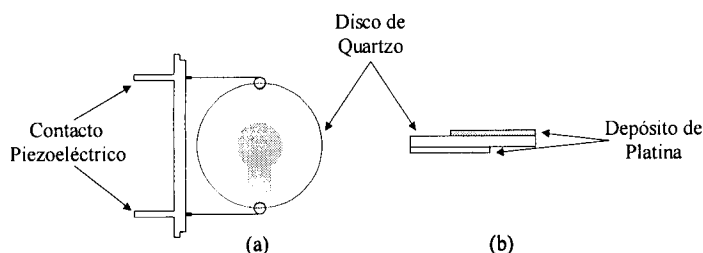


Figura 2.5: Representação esquemática de um oscilador de quartzo com um depósito de Pt.

O acoplamento da QCM a medições electroquímicas tornou-se possível quando investigadores no início dos anos 80 verificaram que o cristal de quartzo também apresenta uma oscilação estável quando está completamente imerso num líquido; refira-se que até então só se efectuavam estudos em fase gasosa.^[114]

Ao uso da QCM em simultâneo com técnicas electroquímicas, passou a denominar-se microbalança de cristal de quartzo sob controlo electroquímico (EQCM). Desta forma tornou-se possível efectuar medições de variações de massa associadas a processos

electroquímicos tais como: adsorção, electrodeposição, corrosão e transporte de massa em filmes poliméricos electroactivos.^[119-122]

Esta técnica possui várias características muito atractivas: elevada sensibilidade dado que para um cristal de quartzo com corte AT de 10 MHz a Equação 13 mostra que a variação de frequência de 1 Hz corresponde a uma variação de massa de $4,4 \text{ ng cm}^{-2}$, aplicação *in situ* possibilitando medições analíticas num ambiente electroquímico e elevada resolução temporal permitindo medições dinâmicas.

A primeira aplicação *in situ* da QCM num contexto electroquímico foi descrita por Norma e colaboradores^[123] em 1981, para a determinação de Cu^{2+} e Ag^+ por electrodeposição. Em 1984, Kaufman, Kanazawa e Street^[124] estudaram pela primeira vez por EQCM, o transporte iónico que ocorre durante o varrimento de oxidação-redução de um filme polimérico para a manutenção da electroneutralidade do filme. Muitos outros trabalhos foram entretanto publicados relativos ao estudo de filmes poliméricos, quer durante o processo de deposição,^[125-128] quer durante o seu processo de oxidação-redução,^[125-134] assim como em estudos de detecção de receptores por filmes poliméricos para aplicação em sensores químicos.^[135-137]

No estudo de filmes poliméricos por EQCM é necessário garantir que estes se comportam como um sistema rígido acoplado ao cristal, uma vez que para filmes com propriedades viscoelásticas a equação de Sauerbrey não pode ser aplicada. A rigidez do filme depositado à superfície do eléctrodo pode ser estabelecida por impedância electroacústica^[121] ou por uma correlação linear entre a espessura do filme e a Δf ^[138] sendo possível desta forma validar a interpretação das medições de EQCM usando a equação de Sauerbrey.

As reacções de transferência de carga em filmes poliméricos são acompanhadas por transporte de massa de, e para o filme, para manter a electroneutralidade, ao qual está muitas vezes associado o transporte de solvente. Durante este processo, podem ocorrer alterações significativas de densidade e/ou viscosidade do filme polimérico, originando alterações na rigidez do filme; deste modo, a rigidez do filme deve ser estabelecida para todos os estados de oxidação dos filmes poliméricos.

Uma vez estabelecida a rigidez do filme, a interpretação quantitativa dos resultados obtidos por EQCM pode ser efectuada com base na combinação da equação de Sauerbrey com a lei de Faraday.^[139] A primeira, como já foi referido, relaciona variações de frequência com variações de massa no cristal (Equação 13), enquanto que a segunda

relaciona a carga envolvida numa experiência electroquímica com o número de moles de espécies envolvidas na reacção electroquímica:

$$Q = zFN \quad (15)$$

onde z corresponde à valência dos iões envolvidos na reacção, N corresponde ao número de moles das espécies envolvidas e os restantes parâmetros têm o significado habitual. Desta forma, variações de massa, podem ser relacionadas com a carga total envolvida na reacção electroquímica do seguinte modo:

$$M = zF \frac{\Delta m}{Q} \quad (16)$$

em que M é a massa molar das espécies envolvidas na reacção electroquímica e os restantes símbolos têm o significado habitual. A determinação da massa molar permite elucidar quais as espécies envolvidas na variação de massa observada em filmes poliméricos associada às reacções de transferência electrónica, tornando-se uma ferramenta muito útil para a caracterização dos mecanismos destas reacções.

2.3- ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL SOB CONTROLO ELECTROQUÍMICO EM MODO DE TRANSMITÂNCIA

A espectroscopia de ultravioleta-visível (Uv-Vis) realizada sob controlo electroquímico (*in situ*) em modo de transmitância é uma técnica que permite a caracterização de eléctrodos modificados, muito embora possa também ser utilizada em modo de reflectância para o estudo destes sistemas.^[140]

As experiências em modo de transmitância realizadas *in situ*, exigem o uso de eléctrodos opticamente transparentes que podem ser de dois tipos: (1) redes metálicas muito finas tipicamente de Au ou Pt que permitem passar até 80% da luz incidente ou (2) suportes de vidro ou quartzo com um depósito de um material que apresenta propriedades semi-condutoras, por exemplo óxidos de SnO₂ e InO₂ designados por ITO ou partículas de metais (Pt, Au ou Ag).

Os eléctrodos usados neste trabalho foram ITO que conciliam as propriedades condutoras dos óxidos com uma elevada transparência na região do visível.

A utilização desta técnica no estudo de preparação e caracterização de filmes poliméricos exige a existência de espécies cromóforas ao longo do processo de oxidação-redução. É possível encontrar na literatura várias publicações em que esta técnica foi usada não só para mostrar a imobilização de espécies à superfície do eléctrodo^[102, 104, 106, 141],

como também para identificar as transições electrónicas que estão associadas às bandas electrónicas que se observam durante o processo de oxidação-redução e para estudar o mecanismo de transporte de carga nos filmes.^[35, 142]

A identificação das transições electrónicas associadas às bandas observadas durante o processo de oxidação-redução envolve a determinação de coeficientes de extinção molar (ϵ). A relação entre a concentração da espécie cromófora e a absorvância, para um determinado comprimento de onda (λ), é dada pela equação de Beer-Lambert:^[139]

$$Abs._{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l C \quad (9)$$

onde $Abs.$ representa a absorvância a uma dado λ , ϵ é o coeficiente de extinção molar a esse mesmo valor de λ em $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, C a concentração em mol dm^{-3} e l o percurso óptico em cm.

No caso de um filme polimérico depositado à superfície do eléctrodo, o percurso óptico corresponde à espessura do filme, pelo que a equação pode-se reescrever do seguinte modo:

$$Abs._{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \Gamma \quad (10)$$

Combinando as equações 10 e 6, obtém-se:

$$Abs._{\lambda} = \frac{\epsilon_{\lambda}}{nFA} Q \quad (11)$$

onde Q representa a carga consumida durante o processo de oxidação-redução expressa em coulomb (C), e os restantes símbolos têm o significado habitual. Assim, a partir do declive da representação gráfica da absorvância em função da carga é possível extrair o coeficiente de extinção molar. A variação do declive com o potencial representa a variação das propriedades ópticas da espécie cromófora em questão.^[113]

2.4- ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER SOB CONTROLO ELECTROQUÍMICO EM MODO DE REFLECTÂNCIA

A espectroscopia de infravermelho em modo de reflectância, quando aplicada a filmes poliméricos depositados à superfície de um eléctrodo, permite obter informações estruturais e o tipo de condução observado nos filmes.

Para aplicar a espectroscopia de infravermelho num ambiente electroquímico (*in situ*) é necessário ultrapassar vários obstáculos experimentais, em especial a absorção da radiação de infravermelho apresentada pela maioria dos solventes utilizados, e a baixa sensibilidade. Na montagem experimental usada neste trabalho, os efeitos da absorção do

solvente são minimizados pressionando o eléctrodo de trabalho reflector contra uma janela óptica de CaF_2 obtendo-se uma camada fina de solução entre o eléctrodo e a janela com uma espessura compreendida entre 1 e 50 μm . No entanto, esta configuração pode provocar um aumento da resistência não compensada originando uma diferença entre o potencial medido e o potencial aplicado, o que condiciona a aplicação a estudos potencioestáticos.^[140] Este método de aquisição é designado por reflectância externa e permite minimizar os efeitos do solvente durante as medições.

Para resolver o problema da baixa sensibilidade, usa-se a transformada de Fourier que permite aumentar a razão sinal/ruído e remover as contribuições das espécies que não sofrem alteração. Para tal, obtém-se um espectro médio S_r (considerado como referência) que resulta da co-adição de um determinado número de espectros individuais obtidos a um potencial E_r ; de seguida varia-se o potencial sucessivamente por incrementos, recolhendo-se um espectro S_n (igualmente resultante da co-adição de um determinado número de espectros) a cada um dos potenciais E_n . A apresentação final dos espectros de infravermelho é efectuada como $\Delta R/R$ vs número de onda, onde:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{S_n - S_r}{S_r} \quad (12)$$

Deste modo, os espectros são apresentados na forma diferencial, anulando a componente da solução e evidenciando as variações que ocorrem na estrutura ou na concentração das espécies durante o processo de oxidação-redução. Nesta representação os picos que apontam para cima ($+\Delta R/R$) indicam a perda de intensidade de modos de vibração, enquanto que os picos que apontam para baixo ($-\Delta R/R$) indicam ganhos de intensidade de modos de vibração.

No caso de filmes condutores orgânicos, o processo de oxidação-redução envolve a formação de transportadores de carga (polarões e/ou bipolarões) que introduzem perturbações na estrutura vibracional do polímero. Os modos de vibração na direcção da deslocalização de carga sofrem uma alteração substancial no momento dipolar e, consequentemente, ocorre um aumento acentuado da intensidade das vibrações. Estes modos de vibração denominam-se por vibrações de infravermelho activas (IRAV).^[70, 143]

No caso de filmes poliméricos do tipo oxidação-redução, o transporte de carga dá-se por saltos de electrões entre os centros metálicos ("electron hopping") e consequentemente, não se observa o fenómeno de aumento de intensidade das bandas de infravermelho; neste caso, observa-se um desvio na frequência das bandas associadas às

vibrações das ligações próximas dos centros metálicos existentes na estrutura polimérica que sofrem reacção electroquímica.

2.5- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAIOS X

A espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS) também conhecida por espectroscopia electrónica para análises químicas (ESCA) é uma técnica que se baseia no efeito fotoeléctrico. A amostra é submetida a uma fonte de raios X que promove a ionização dos átomos, originando a emissão de um fotoelectrão do cerne do átomo. O relaxamento para o estado fundamental de energia pode também originar a emissão de um electrão Auger. Dada a natureza da interacção da radiação usada com a superfície, o alcance da técnica está limitada a uma profundidade na amostra de aproximadamente 5 Å.

Assim, o estudo de superfícies por XPS fundamenta-se na análise do espectro de emissão de electrões de um dado átomo, que apresenta picos de energia correspondentes à emissão de fotoelectrões do cerne atómico e emissão de electrões resultantes das transições Auger. Os espectros de XPS permitem então a identificação dos diferentes elementos presentes na amostra a partir dos valores das energias de ligação dos electrões correspondentes aos diferentes átomos. A análise é realizada em primeiro lugar com base nos picos de maior intensidade, característicos de cada elemento, por recurso a bases de dados. Para uma análise mais exaustiva, é necessário analisar o espectro num intervalo mais alargado de energia (picos satélite e riscas Auger), também por recurso a publicações e bases de dados com listagens extensivas e registos espectrais detalhados para todos os elementos.^[144-147]

O eventual deslocamento de energia observado nos picos de XPS de um dado átomo, pode ser interpretado quimicamente considerando que, a energia de ligação dos electrões ao átomo é tanto maior quanto maior for o estado de oxidação dos elementos e aumenta com a presença de átomos electronegativos na vizinhança; assim a medida do desvio da energia característica obtida nos espectros de XPS permite a identificação do número de oxidação e a avaliação da vizinhança química do elemento.

Os espectros de XPS também permitem uma análise química quantitativa. Esta análise é feita com base na intensidade dos picos característicos de todos os elementos presentes, e por recurso a factores de sensibilidade ou a medidas de intensidade realizadas sobre padrões adequados. O método das sensibilidades é o mais utilizado para análise

corrente dada a sua simplicidade. A utilização destes factores de sensibilidade permite uma precisão entre 10 e 30% nos resultados obtidos.^[145]

Na realização experimental da técnica utiliza-se um sistema de ultra-alto vácuo, facto que limita a utilização desta técnica a amostras estáveis neste tipo de ambiente.

2.6- MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

Em microscopia electrónica de varrimento (SEM), a amostra é bombardeada com um feixe de electrões monocromáticos e a detecção dos sinais resultantes da interacção do feixe de electrões com a superfície da amostra permite obter imagens com informação de topografia e de composição química elementar, se existir acoplado ao microscópio um espectrómetro de raios X.

A interacção de um feixe de electrões com a superfície de uma amostra pode originar a emissão de diversas radiações pela amostra como se pode observar na representação da Figura 2.6.

As imagens obtidas por SEM, utilizam a medida local da intensidade das radiações resultantes da interacção com o feixe electrónico para caracterizar a variação da morfologia/topografia da superfície.

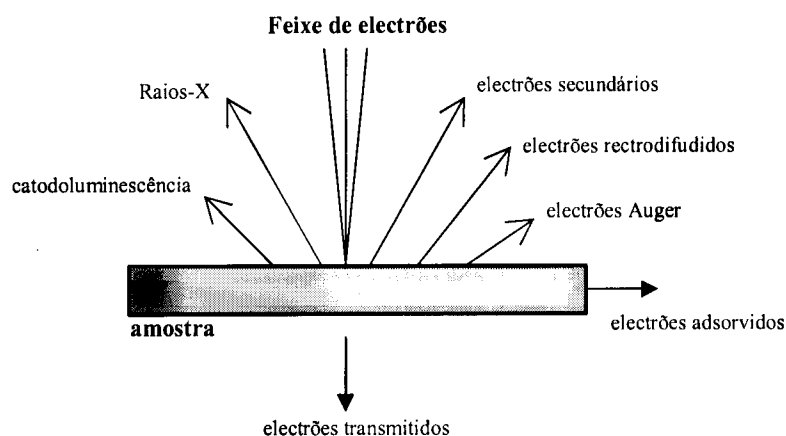


Figura 2.6: Radiações emitidas pela amostra como resultado da interacção com um feixe de electrões.

As imagens de uma superfície irregular observada no microscópio electrónico de varrimento, no seu modo mais usual de funcionamento (por detecção dos electrões secundários) assemelham-se às imagens de inspecção visual directa e sugerem uma interpretação intuitiva imediata.

Os electrões secundários detectados em SEM, são electrões de baixa energia (< 50 eV) que provêm de uma vizinhança próxima do ponto de impacto do feixe electrónico e de uma profundidade que não ultrapassa algumas dezenas de nanómetros. Por isso, a imagem obtida por detecção de electrões secundários tem um forte contraste topográfico, apresentando um aspecto semelhante ao que teria a observação visual directa ou com uma lupa.

Esta técnica usa igualmente condições de ultra-alto vácuo. Por isso, as amostras a observar em SEM devem verificar algumas condições nomeadamente, estabilidade nas condições de ultra-alto vácuo, condutividade eléctrica superficial e estabilidade física e química nas condições de observação.

Como já foi referido anteriormente, também podem ser detectados outros produtos da interacção existente entre o feixe incidente e a superfície da amostra nomeadamente fotões de raios X. A análise destes fotões permite uma análise química local da superfície, dado que possuem um comprimento de onda e energias dependentes da identidade do elemento e do nível electrónico que causa a emissão. Para tal é necessária a existência de um espectrómetro de dispersão de energias (EDS) associado ao microscópio de varrimento.^[148]

A análise local de materiais com base na caracterização do espectro de emissão de raios X, é uma das técnicas microanalíticas de maior aplicação. Este facto deve-se, à sua compatibilidade total com os modos habituais de observação em microscopia electrónica, para além da elevada sensibilidade, rapidez e resolução que é possível obter.

2.7- MICROSCOPIA DE FORÇA ATÓMICA

A microscopia de força atómica (AFM) é uma técnica microscópica que se insere num grupo de técnicas designada por microscopia de varrimento por sonda (SPM). Estas técnicas usam sondas locais para a obtenção de imagens de substâncias sólidas *in situ* ou *ex situ*. Inicialmente surgiu a microscopia de túnel de varrimento (STM) em 1982, desenvolvida por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer^[149] que permitiu pela primeira vez a obtenção de imagens à escala atómica.^[150] A STM é uma técnica de sonda local e baseia-se na medição de uma corrente de túnel que passa entre uma ponta e a amostra quando estas se encontram a distâncias atómicas, como resultado da aplicação de um potencial. Esta técnica está por isso limitada ao uso de amostras condutoras.

A necessidade de obtenção de imagens de materiais não-condutores levou Gerd Binnig em 1986 a desenvolver a microscopia de força atômica (AFM).^[151] À semelhança da STM, a AFM também usa sondas locais localizadas a distâncias atômicas da amostra. No entanto, esta técnica microscópica baseia-se no princípio da existência de uma força (atractiva ou repulsiva) entre os átomos da ponta e da amostra, que é independente da natureza condutora ou não-condutora da amostra. De modo a medir esta força, a ponta é montada no fim de um braço flexível cuja deflecção é controlada opticamente por deflecção de um feixe. Os braços são microfabricados em silício, sílica ou nitrito de silício e têm as dimensões laterais de 100 μm e a espessura de 1 μm , aos quais são ligadas pequeníssimas pontas de diamante.

Para a obtenção de uma imagem topográfica da superfície, é efectuado um varrimento por meio de dispositivos piezoeléctricos que são aplicados nas direcções x, y e z. Normalmente são aplicados varrimentos sucessivos na direcção x, aumentando-se y entre os varrimentos, de tal modo que se registam uma série de gráficos x-z. Estes gráficos são convertidos por “software” apropriado em imagens em tons de cinzento ou coloridas.^[108]

A resolução conseguida em AFM não é geralmente tão elevada como em STM, no entanto, as aplicações a algumas formas de polimerização, à adsorção de proteínas em superfícies isoladoras e à corrosão de filmes de óxido tornam-se possíveis com esta técnica.^[108, 151, 152] Podem obter-se imagens com dimensões compreendidas entre 100 μm^2 e 100 nm^2 .

CAPÍTULO 3

Execução Experimental

Neste capítulo indicam-se os solventes, reagentes e síntese de compostos usados na execução deste trabalho, e faz-se uma descrição das condições experimentais típicas utilizadas nas várias técnicas usadas.

3.1-PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE Ni(II) E Cu(II)

3.1.1- Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados na síntese do ligando e dos complexos de níquel(II) e cobre(II) foram obtidos comercialmente e utilizados sem qualquer pré-tratamento, com excepção do composto 2,3-dimetil-2,3-butanodiamina que foi preparado pelo processo descrito na literatura^[153] a partir de 2,3-dimetil-2,3-dinitrobutano (Aldrich, 98%).

Na síntese do ligando usou-se 3-metoxissalicilaldeído (Aldrich, 99%) e na síntese dos complexos de metais de transição usaram-se os seguintes sais: acetato de níquel(II) tetra-hidratado (Riedel-de Haën, *p.a.*) e acetato de cobre(II) mono-hidratado (Merck, *p. a.*).

Nos estudos de RMN de ¹H usou-se clorofórmio-*d* (99,8% D), obtido na Aldrich, contendo tetrametilsilano (TMS) como referência interna. O brometo de potássio utilizado na preparação de amostras para espectroscopia vibracional de infravermelho foi também obtido na Aldrich, qualidade *para infravermelho*.

Os solventes utilizados na preparação e caracterização do ligando e respectivos complexos foram; etanol, diclorometano e éter de petróleo adquiridos na Merck e usados sem qualquer tratamento prévio. Nas sínteses do ligando e complexos foram usados solventes de qualidade *para síntese*, e nas respectivas recristalizações utilizaram-se solventes de qualidade *para análise*.

3.1.2- Síntese do Ligando e Respectivos Complexos

A síntese do ligando foi efectuada, por condensação de Schiff entre o aldeído e a diamina por procedimentos descritos na literatura.^[154] Posteriormente, foi recristalizado e seco sob vácuo durante várias horas.

A síntese dos complexos de níquel(II) e cobre(II), foi também efectuada por procedimentos descritos na literatura,^[154] e consistiu no refluxo durante duas horas de uma solução etanólica contendo o sal do metal (acetato de níquel ou acetato de cobre) e a base de Schiff em proporções estequiométricas.

O complexo de níquel(II) foi recrystalizado de uma mistura de etanol/n-pentano 1:1 e o complexo de cobre(II) foi recrystalizado de uma mistura de diclorometano/éter de petróleo 1:1. Depois de recrystalizados os complexos foram secos sob vácuo durante várias horas.

3.1.3- Caracterização Elemental e Espectroscópica dos Complexos

Os complexos foram caracterizados através de análises elementares de carbono, hidrogénio e azoto, por espectrometria de massa de baixa resolução, de ressonância magnética nuclear de protão (RMN de ^1H) e ainda pelas espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e de ultravioleta-visível (Uv-Vis).

As análises elementares de carbono, hidrogénio e azoto foram efectuadas no “Laboratório de Análises” do Instituto Superior Técnico (Lisboa) e no “Micro Analytical Laboratory” do Departamento de Química da Universidade de Manchester (Inglaterra).

Os espectros de massa de baixa resolução (FAB), foram realizados na “Unidade de Espectrometria de Masas” da Universidade de Santiago de Compostela (Espanha).

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos no Departamento de Química da Universidade de Aveiro num espectrómetro Brucker AC200 operando a 200 MHz, utilizando TMS como referência interna.

Os espectros de infravermelho dos complexos foram obtidos em pastilhas de brometo de potássio, num espectrofotómetro Mattson 5000–Unicam, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 32 aquisições.

Os espectros electrónicos das soluções de complexos foram registados à temperatura ambiente, num espectrofotómetro Agilent 8453–Hewlett Packard, no intervalo comprimento de onda de 200 a 1100 nm, usando cuvetes de quartzo com um percurso óptico de 1 cm. Os espectros foram obtidos a partir de soluções de concentração em complexo 1 mmol dm^{-3} , $10^{-4}\text{ mol dm}^{-3}$ e $10^{-5}\text{ mol dm}^{-3}$.

De seguida apresentam-se os resultados da caracterização elemental e espectroscópica, obtidos para os dois compostos sintetizados.

[Ni(3-MeOsaltMe)], N,N'-bis(3-metoxissalicilaldeído)tetrametiletenodiiminato de níquel(II): $\text{NiC}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$. AE, %: teórico: C, 59,9; H, 5,9; N, 6,3; experimental: C, 59,9; H, 6,0; N, 6,3. FAB, m/z ($\text{NiC}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_4^+$): teórico: 446,01, experimental: 446,00. RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, 297 K); δ/ppm : 7,5 (s, 2H, N=CH); 6,7-6,5 (m, 6H, -H

aromáticos); 3,8 (s, 6H, -OCH₃); 1,4 (s, 12H, C-CH₃). FTIR, $\bar{\nu}$ /cm⁻¹: 1018 f, 1049 f, 1077 mf, 1089 m, 1110 f, 1132 inf, 1147 m, 1172 f, 1196 mf, 1233 i, 1247 i, 1326 m, 1338 inf, 1355 mf, 1366 mf, 1375 mf, 1391 f, 1428 inf, 1440 inf, 1448 i, 1471 i, 1487 mf, 1496 mf, 1507 mf, 1522 inf, 1544 m, 1606 i. Uv-Vis $\lambda_{\text{máx.}}$ /nm: 305, 350, 415, 445, 566.

[Cu(3-MeOsaltMe)], N,N'-bis(3-metoxissalicilaldeído)tetrametiletilenodiiminato de cobre(II): CuC₂₂H₂₆N₂O₄. AE, %: teórico: C, 59,2; H, 5,9; N, 6,3; experimental: C, 55,5; H, 6,1; N, 5,8. FAB, m/z (CuC₂₂H₂₅N₂O₄⁺): teórico: 445,01, experimental: 445,00. FTIR, $\bar{\nu}$ /cm⁻¹: 1616 i, 1544 m, 1470 i, 1439 i, 1395 m, 1318 m, 1243 i, 1222 i, 1150 m, 1079 f, 982 m, 744 m. Uv-Vis $\lambda_{\text{máx.}}$ /nm: 281, 373, 564.

(legenda: i= intensa, m= média, f= fraca, mf= muito fraca, inf= inflexão)

3.2-PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

3.2.1- Solventes e Reagentes

Nos estudos de preparação e caracterização dos filmes poliméricos derivados dos complexos metálicos de níquel(II) e cobre(II), usou-se como solvente o CH₃CN adquirido à Romil (qualidade para HPLC). Como electrólito de suporte usou-se o perclorato de tetrabutylamónio (TBAP) ou o perclorato de tetraetilamónio (TEAP) adquiridos na Fluka (*puríssimo - para electroquímica*), que foram usados sem qualquer tratamento prévio e armazenados num exsiccador.

3.2.2- Voltametria Cíclica

a) Instrumentação Usada

Os estudos electroquímicos por voltametria cíclica, foram efectuados num potenciostato/galvanostato Autolab[®] PGSTAT 30 controlado por um computador com software GPES (General Purpose for Electrochemical Systems) da Autolab[®].

A célula electroquímica utilizada possuía uma configuração para três eléctrodos, como se pode observar fotografia apresentada na Figura 3.1.

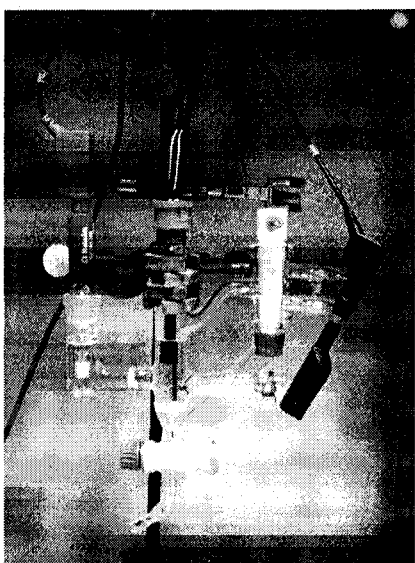


Figura 3.1: Fotografia da célula electroquímica usada.

Antes de cada utilização, a célula electroquímica foi cuidadosamente lavada com solução aquosa de HNO_3 1:1, água desionizada fria e quente, passada por etanol e finalmente deixada na estufa a uma temperatura de cerca de 40°C . Este procedimento foi aplicado não só à célula electroquímica, mas a todo o material de vidro usado.

Usou-se um eléctrodo de disco de platina de área $0,0314\text{ cm}^2$ (Bioanalytical Systems) como eléctrodo de trabalho, um fio de platina enrolado em hélice como eléctrodo auxiliar e um eléctrodo de Ag/AgCl ($1,0\text{ mol dm}^{-3}\text{ NaCl}$ – Methrom ref. 60724140) como eléctrodo de referência. Antes de cada utilização o eléctrodo de trabalho foi polido numa suspensão aquosa de alumina (Buehler $0,3\text{ }\mu\text{m}$) num disco de lixa fina (Metkon) e depois passado por água desionizada e solvente.

Os potenciais não foram corrigidos quanto aos potenciais de junção líquida e referem-se ao eléctrodo de referência Ag/AgCl $1,0\text{ mol dm}^{-3}\text{ NaCl}$.

Na preparação das soluções usou-se como electrólito de suporte o perclorato de tetrabutylamónio (TBAP), tipicamente $0,1\text{ mol dm}^{-3}/\text{CH}_3\text{CN}$.

b) Preparação dos Filmes Poliméricos

A deposição de filmes na superfície do eléctrodo de trabalho foi efectuada por ciclos de varrimento de potencial, num intervalo de $0,0$ a $1,3\text{ V}$ para o complexo de níquel(II) e no intervalo de $-0,15$ a $1,4\text{ V}$ para o complexo de cobre(II). Utilizaram-se soluções de CH_3CN contendo $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ em electrólito de suporte e 1 mmol dm^{-3} em complexo. Foram também preparados filmes na presença de diversos cátions alcalinos e alcalino-terrosos nomeadamente, $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; LiClO_4 e KClO_4 . Para isso

usaram-se soluções de CH_3CN contendo $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TBAP, 1 mmol dm^{-3} em complexo e MClO_4 (sendo $\text{M} = \text{Ba}^{2+}$, Mg^{2+} , Li^+ e K^+) em razões catião:complexo compreendidas entre 0,03:1 e 5:1.

Foram preparados filmes com diferentes espessuras utilizando-se diferentes números de ciclos de varrimento de potencial, compreendidos entre um e cento e cinquenta ciclos a uma velocidade de varrimento de potencial de $0,10 \text{ V s}^{-1}$.

c) Voltametria Cíclica dos Filmes Poliméricos

Depois da deposição do filme, o eléctrodo modificado e a célula electroquímica foram lavados com CH_3CN e os estudos seguintes foram efectuados em soluções de CH_3CN isentas de complexo, contendo apenas $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em electrólito de suporte. Os filmes preparados na presença de catiões metálicos foram caracterizados numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de electrólito de suporte contendo a mesma concentração de MClO_4 usada na electropolimerização.

Os filmes foram estudados a diferentes velocidades de varrimento de potencial compreendidas entre $1,0$ e $0,01 \text{ V s}^{-1}$ e no intervalo de potencial usado na deposição do filme. O número de ciclos de varrimento usados variou de experiência para experiência sendo determinado pelo momento a partir do qual se obtém um voltamograma cíclico repetível.

d) Determinação do Grau de Oxidação dos Filmes Poliméricos

O grau de oxidação dos filmes foi determinado através da razão entre a carga consumida durante o processo de deposição do filme e a carga consumida durante o processo de oxidação do filme, tal como se descreve no Capítulo 2. Para tal, preparam-se filmes com um ciclo de varrimento de potencial a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e fez-se a caracterização do filme por voltametria cíclica a uma velocidade de varrimento de potencial de $0,01 \text{ V s}^{-1}$. Para cada filme efectuou-se uma série de cinco ensaios independentes, utilizando-se sempre uma nova quantidade da mesma solução de complexo.

e) Determinação do Grau de Cobertura Electroactiva dos Filmes Poliméricos

O grau de cobertura electroactiva, Γ , dos filmes poliméricos preparados com diferentes números de ciclos de varrimento de potencial foi determinado a partir da área

anódica do voltamograma cíclico adquirido a uma velocidade de varrimento de potencial de $0,01 \text{ V s}^{-1}$ segundo a Equação 6 apresentada no Capítulo 2.

f) Adição de Catiões Metálicos

Aos filmes de poli[M(3-MeOsaltMe)] em que M= Ni(II) ou Cu(II), preparados com diferentes espessuras e acondicionados na célula electroquímica em $4 \mu\text{L}$ de electrólito de suporte, adicionaram-se sucessivamente quantidades de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; LiClO_4 ou KClO_4 , (tipicamente volumes compreendidos entre 1 e $100 \mu\text{L}$, usando seringas Hamilton de 1,0; 10,0; 50,0 e $250 \mu\text{L}$ para o efeito) a partir de soluções dos sais MClO_4 e $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$ $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ou $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Adquiriram-se os voltamogramas cíclicos após cada adição a uma velocidade de varrimento de potencial de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e no intervalo de potencial usado na deposição do filme. Efectuaram-se adições até deixarem de se verificar alterações no voltamograma cíclico. No final das adições, registaram-se os voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento de potencial compreendidas entre 1,0 e $0,01 \text{ V s}^{-1}$, na presença do catião previamente adicionado ao electrólito de suporte.

Após a caracterização do filme, substituiu-se a solução da célula por uma solução contendo $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TBAP isenta de MClO_4 ou $\text{M}(\text{ClO}_4)_2$, e efectuaram-se vários ciclos de varrimento de potencial, tipicamente 10 ciclos, a uma velocidade de varrimento $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e no intervalo de potencial usado na caracterização do filme.

3.2.3- Microbalança de Cristal de Quartzo sob Controlo Electroquímico

a) Instrumentação Usada

As experiências de microbalança de cristal de quartzo sob controlo electroquímico (EQCM) foram efectuadas num sistema PicoBalance V3 da TechnoBiochip constituído por uma unidade principal e por uma unidade com a célula e respectiva base, como se pode verificar na fotografia apresentada na Figura 3.2. A unidade principal é constituída por um medidor de frequência, por um monitor LCD, uma interface RS232 e uma interface de saída analógica. No monitor LCD são mostrados os valores de frequência absoluta e de variação de frequência. A célula electroquímica é de Teflon e está apoiada num base metálica.

Este sistema está ligado a um potenciostato/galvanostato Autolab[®] PGSTAT 30 através de um cabo RS 232 e a aquisição dos dados é efectuada através do programa GPES da Autolab[®], sendo a frequência registada como sinal auxiliar.

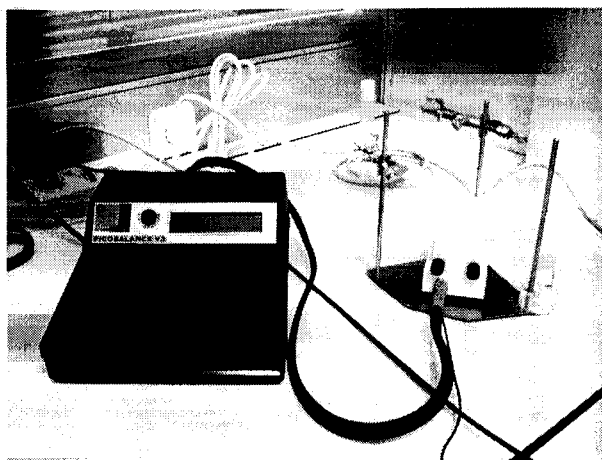


Figura 3.2: Fotografia da instrumentação usada nas experiências de microbalança de cristal de quartzo sob controlo electroquímico.

Os cristais de quartzo utilizados nestas experiências, foram adquiridos na ICM - International Crystal Manufacturing Co., Inc., e consistem em discos de quartzo de corte AT polidos (de aproximadamente 0,2 mm de espessura), com uma frequência de ressonância de aproximadamente 10 MHz. Ambos os lados do cristal contêm um depósito de platina à qual se aplica um potencial alternado que produz a oscilação do cristal com uma área piezoeléctrica de 0,23 cm². Uma das faces do cristal funciona também como eléctrodo de trabalho.

Todos os potenciais foram medidos relativamente ao eléctrodo de Ag/AgCl (1,0 mol dm⁻³ NaCl – Methrom Ref. 60724140) e como eléctrodo auxiliar usou-se uma folha de platina.

b) Preparação dos Filmes Poliméricos

Antes da deposição dos filmes, registou-se a variação de frequência durante o varrimento potenciodinâmico de uma solução 0,1 mol dm⁻³ de TBAP em CH₃CN. Substituiu-se de seguida esta solução por uma contendo 0,1 mol dm⁻³ de TBAP e 1 mmol dm⁻³ de complexo de níquel(II) ou cobre(II) em CH₃CN. Para a preparação de filmes na presença do catião bário usou-se uma solução de CH₃CN contendo 0,1 mol dm⁻³ em TBAP, 1 mmol dm⁻³ em complexo de níquel(II) e 1 mmol dm⁻³ de Ba(ClO₄)₂.

A preparação dos filmes foi efectuada por varrimento de potencial, no intervalo 0,0 a 1,3 V para o complexo [Ni(3-MeOsaltMe)] e no intervalo -0,15 a 1,4 V para o complexo

[Cu(3-MeOsaltMe)] a uma velocidade de varrimento de potencial de $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Os filmes foram preparados usando 2 ciclos de varrimento de potencial com excepção do filme preparado na presença de bário em que se usaram 5 ciclos de varrimento de potencial.

c) Caracterização dos Filmes Poliméricos

Após a deposição do filme, a célula foi bem lavada com CH_3CN e a solução foi substituída por 20 mL de uma solução isenta de complexo contendo apenas $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN . Para o caso particular do filme preparado na presença do catião bário, a solução usada na preparação do filme foi substituída por 20 mL de uma solução de CH_3CN contendo $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de TBAP e 1 mmol dm^{-3} de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

A aquisição dos valores da frequência do cristal de quartzo efectuou-se durante o varrimento potenciodinâmico, nos intervalos de potencial usados na deposição dos filmes e a velocidades de varrimento de potencial compreendidas entre $0,10$ e $0,01 \text{ V s}^{-1}$. Antes do início do varrimento de potencial, aplicou-se um potencial de $0,0 \text{ V}$ durante 10 s para calibrar os valores de leitura de variação de frequência novamente para o valor zero.

d) Adição de Catiões Metálicos

Após a aquisição dos valores de frequência por varrimento de potencial dos filmes a diferentes velocidades, removeu-se 1 mL de solução de electrólito de suporte da célula e adicionou-se 1 mL de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ou LiClO_4 $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, ou ainda KClO_4 $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$, à solução na célula electroquímica mantida a 0 V . Monitorizou-se a variação de frequência do cristal durante 1600 s e de seguida fez-se novamente a aquisição dos valores de frequência durante o varrimento potenciodinâmico a diferentes velocidades de varrimento de potencial, desta vez, na presença do catião adicionado e nas condições mencionadas anteriormente. Após esta caracterização na presença do catião metálico, a solução da célula foi substituída por uma solução de CH_3CN contendo apenas $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de TBAP e procedeu-se novamente à aquisição dos valores de frequência do cristal durante o varrimento potenciodinâmico a $0,02 \text{ V s}^{-1}$.

3.2.4- Espectroscopia Foelectrónica de Raios X

Estes estudos foram efectuados no “Centro de Materiais da Universidade do Porto - CEMUP”.

a) Instrumentação Usada

Os espectros fotoelectrónicos de raios X foram adquiridos *ex situ*, num espectrofotómetro VG Scientific ESCALAB 200A com radiação de $MgK\alpha$ não monocromática de energia 1253,6 eV. O vácuo da câmara de análise foi sempre inferior a 10^{-7} Pa.

b) Preparação das Amostras para Análise

A deposição de filmes poliméricos de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] para análise por XPS, foi efectuada em eléctrodos de trabalho de ITO adquiridos na VisionTek Systems.

Todos os filmes foram preparados com 15 ciclos de varrimento de potencial num intervalo de 0,0 e 1,3 V e a uma velocidade de varrimento de potencial de $0,05\text{ V s}^{-1}$.

Prepararam-se filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] por varrimento de potencial de soluções de CH_3CN contendo $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ de TBAP e 1 mmol dm^{-3} de complexo de níquel(II).

Preparam-se também filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de $Ba(ClO_4)_2$, $Mg(ClO_4)_2$ ou $KClO_4$ a partir de soluções de CH_3CN contendo $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ de TBAP, 1 mmol dm^{-3} de complexo de níquel(II) e 1 mmol dm^{-3} do sal de perclorato.

Após a deposição dos filmes, os eléctrodos foram bem lavados com CH_3CN e acondicionados em 10 mL de uma solução $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , por varrimento de potencial a $0,10\text{ V s}^{-1}$. No caso particular dos filmes preparados na presença dos catiões metálicos Ba^{2+} , Mg^{2+} ou K^+ , o acondicionamento foi efectuado em soluções de CH_3CN contendo $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ de TBAP e 1 mmol dm^{-3} do respectivo sal de perclorato.

A alguns filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] foi ainda adicionado durante o acondicionamento em $0,1\text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , 100 μL de $Ba(ClO_4)_2$ ou $Mg(ClO_4)_2$ a partir de uma solução $1,0\text{ mol dm}^{-3}$ em CH_3CN , ou 1 mL de $KClO_4$ a partir de uma solução $0,01\text{ mol dm}^{-3}$ em CH_3CN .

Para a determinação do grau de cobertura electroactiva dos filmes, efectuou-se um varrimento de potencial a uma velocidade de varrimento de $0,01\text{ V s}^{-1}$.

No final da caracterização electroquímica para determinação do grau de cobertura electroactiva, os filmes depositados nos eléctrodos de ITO foram mantidos a 0,0 V durante 60 s e de seguida foram muito bem lavados em CH_3CN e secos sob uma corrente de argon.

Desta forma obtiveram-se as seguintes amostras de filmes poliméricos para análise:

(1) poli[Ni(3-MeOsaltMe)]

- (2) poli[Ni(3-MeOsaltMe)] + Ba(ClO₄)₂
- (3) poli[Ni(3-MeOsaltMe)] + Mg(ClO₄)₂
- (4) poli[Ni(3-MeOsaltMe)] + KClO₄
- (5) poli[Ni(3-MeOsaltMe)] _ Ba(ClO₄)₂
- (6) poli[Ni(3-MeOsaltMe)] _ Mg(ClO₄)₂
- (7) poli[Ni(3-MeOsaltMe)] _ KClO₄

em que o sinal (+) corresponde à adição do sal de perclorato após a deposição do filme no eléctrodo, e o sinal (_) corresponde a filmes preparados e estudados na presença do sal de perclorato.

Foi também adquirido o espectro de XPS do complexo de níquel(II) num disco de composto comprimido sob pressão através de uma bomba hidráulica. Neste caso particular, o máximo da banda de mais baixa energia no espectro de alta resolução de C1s foi corrigido para uma energia de 285,0 eV^[144, 155] para correcção de eventuais desvios devido a efeitos de carga. No caso dos filmes depositados em ITO, esta correcção não foi necessária uma vez que as amostras eram condutoras.

3.2.5- Microscopia Electrónica de Varrimento

Estes estudos foram efectuados no “Centro de Materiais da Universidade do Porto, CEMUP”.

a) Instrumentação Usada

A caracterização morfológica e química dos filmes poliméricos de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] foi efectuada por microscopia electrónica de varrimento (SEM), num microscópio de varrimento do tipo FE (Field Emission) JSM-6301F da Jeol.

A distância de trabalho usada para aquisição das micrografias foi de 15 mm e usou-se uma energia de trabalho de 15 KV.

b) Preparação das Amostras para Análise

As amostras dos filmes poliméricos de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] usadas para os estudos de SEM foram as mesmas usadas nos estudos de XPS, pelo que a sua preparação se encontra acima descrita.

Relativamente aos filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] estes também foram preparados em condições idênticas aos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)]. Assim, prepararam-se dois filmes com 15 ciclos de varrimento de potencial, no intervalo -0,15 a 1,4 V e a uma velocidade de varrimento de potencial de $0,05 \text{ V s}^{-1}$ num eléctrodo de ITO a partir de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ 1 mmol dm^{-3} complexo de Cu(II)/CH₃CN ou de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ 1 mmol dm^{-3} complexo de Cu(II)/ 1 mmol dm^{-3} Ba(ClO₄)₂/CH₃CN.

Após a deposição do filme o eléctrodo foi bem lavado com CH₃CN e acondicionado numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/CH₃CN ou numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ 1 mmol dm^{-3} Ba(ClO₄)₂/CH₃CN consoante o filme foi preparado na ausência ou na presença de catião metálico. Efectuou-se de seguida varrimentos de potencial a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e $0,01 \text{ V s}^{-1}$ para acondicionar o filme e para determinar o seu grau de cobertura electroactiva, Γ , respectivamente.

No final, as amostras obtidas de,

(1) poli[Cu(3-MeOsaltMe)],

(2) poli[Cu(3-MeOsaltMe)] + Ba(ClO₄)₂,

foram acondicionadas a 0,0 V durante 60 s, lavadas com CH₃CN e secas sob uma corrente de árgon.

3.2.6- Microscopia de Força Atómica

a) Instrumentação Usada

Os estudos de AFM foram efectuados num microscópio de força atómica Molecular Imaging PicoLE equipado com um scanner de alta resolução gentilmente disponibilizado pelo Sr. Professor Doutor A. Fernando Silva do Departamento de Química da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. As imagens foram obtidas usando um cantilever de silicone em modo de tapping com uma frequência de ressonância de 75 KHz (Mikromasch, Tallinn, Estónia). Foram obtidas imagens de três ou mais regiões por amostra.

b) Preparação das Amostras para Análise

A preparação das amostras de filmes poliméricos de Ni(II) e Cu(II) para os estudos de AFM foi idêntica à efectuada para as amostras preparadas para os estudos de SEM.

Assim, prepararam-se filmes com 15 ciclos de varrimento de potencial, no intervalo 0,0 a 1,3 V ou -0,15 a 1,4 V para os filmes de Ni(II) e Cu(II) respectivamente, a uma velocidade de varrimento de potencial de $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

Prepararam-se filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e poli[Cu(3-MeOsaltMe)] em eléctrodos de ITO por varrimento potenciodinâmico de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ 1 mmol dm^{-3} complexo/ CH_3CN e os filmes resultantes foram acondicionados em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN .

Preparam-se ainda filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e poli[Cu(3-MeOsaltMe)] da mesma forma descrita no parágrafo anterior e que foram acondicionados em soluções $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN na presença de $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou LiClO_4 .

Preparam-se também filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e poli[Cu(3-MeOsaltMe)] a partir de soluções $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ 1 mmol dm^{-3} complexo/ 1 mmol dm^{-3} $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$ que foram acondicionados em soluções $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ 1 mmol dm^{-3} $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou $\text{LiClO}_4/\text{CH}_3\text{CN}$.

3.2.7- Espectroscopia Electrónica de Ultravioleta-Visível *in situ*

a) Instrumentação Usada

A caracterização dos filmes poliméricos por espectroscopia electrónica de ultravioleta-visível *in situ* foi efectuada num espectrofotómetro Agilent 8453 com detector de matriz de díodos, em modo de transmitância. O potencial foi controlado por um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 20 e os espectros foram adquiridos no intervalo de comprimento de onda 280 a 1100 nm.

A célula usada, apresentada na fotografia da Figura 3.3, é feita de Teflon e possui duas janelas ópticas em lados opostos. Uma das janelas é de quartzo e a outra de vidro com um depósito de óxido de índio e estanho numa das faces que lhe confere condutividade e permite a sua utilização como eléctrodo de trabalho designada por ITO (VisionTek Systems).

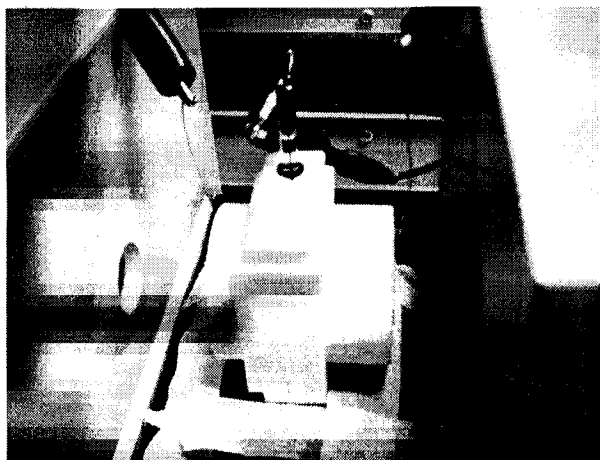


Figura 3.3: Fotografia da célula utilizada nos estudos de ultravioleta-visível realizados *in situ* sob controlo electroquímico.

O contacto do eléctrodo de trabalho com o exterior da célula foi mantido através de um fio de cobre colado na superfície do eléctrodo de trabalho com uma resina condutora de prata (R. S. Components). A célula e os contactos eléctricos foram selados com uma cola de silicone (Dow Corning 3145 RTV). A área do eléctrodo de trabalho (tipicamente $1,5 \times 1,5$ cm) é definida pela cola usada no isolamento dos contactos eléctricos. O eléctrodo auxiliar consiste numa rede de platina inserida na célula de modo a não interferir no passo óptico. O potencial aplicado refere-se a um eléctrodo de Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ em NaCl – BAS Ref. MF-2052) ou a um eléctrodo de Hg/HgCl (KCl saturado) preparado de acordo com o procedimento descrito na literatura.^[156]

b) Preparação dos Filmes Poliméricos

A deposição dos filmes no eléctrodo de ITO foi efectuada por varrimento de potencial de uma solução de CH_3CN contendo 1 mmol dm^{-3} em complexo e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TBAP. Os filmes foram preparados com 5 ou 7 ciclos de varrimento de potencial, a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ e no intervalo de potencial 0,0 a 1,3 V ou -0,15 a 1,4 V para os complexos de níquel(II) e cobre(II), respectivamente. Preparam-se também filmes de Ni(II) na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ a partir de soluções de CH_3CN contendo $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TBAP, 1 mmol dm^{-3} em complexo de Ni(II) e 5 mmol dm^{-3} em sais de perclorato.

A aquisição dos espectros electrónicos foi efectuada em simultâneo com o varrimento potenciodinâmico, no intervalo de comprimento de onda acima referido e em intervalos de 0,5 s ou seja, a cada 0,01 V do voltamograma cíclico. O tempo de aquisição de cada espectro foi de 0,3 s.

Antes da deposição do filme no eléctrodo de trabalho adquiriram-se os espectros electrónicos da solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de TBAP em CH_3CN .

c) Caracterização dos Filmes Poliméricos

Depois da preparação dos filmes, a célula foi lavada com CH_3CN e colocou-se 10 mL de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de TBAP em CH_3CN para os filmes preparados a partir dos complexos de Ni(II) ou Cu(II), ou 10 mL de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de TBAP e 5 mmol dm^{-3} de MClO_4 em CH_3CN para os filmes de Ni(II) preparados na presença dos catiões metálicos Ba^{2+} e Mg^{2+} . De seguida, registaram-se os espectros electrónicos durante o processo de oxidação/redução do filme em condições idênticas à polimerização, intervalo de comprimento de onda de 280 a 1100 nm e intervalo de potencial de 0,0 a 1,3 V para o poli[Ni(3-MeOsaltMe)], e de -0,15 a 1,4 V para o poli[Cu(3-MeOsaltMe)] e a uma velocidade de varrimento de potencial de $0,02 \text{ V s}^{-1}$.

d) Adição de Catiões Metálicos

Após a caracterização electrónica dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e poli[Cu(3MeOsaltMe)] em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de TBAP em CH_3CN , removeu-se 1 mL da solução de electrólito de suporte contida na célula e adicionou-se 1 mL de uma solução de um dos seguintes sais; $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, LiClO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em CH_3CN ou solução saturada de KClO_4 em CH_3CN . Efectuou-se novamente a caracterização electrónica dos filmes de Ni(II) e Cu(II) desta vez na presença do catião metálico adicionado e nas mesmas condições experimentais mencionadas na alínea c).

3.2.8- Espectroscopia de Infravermelho in situ com Transformada de Fourier

Estes estudos foram efectuados no laboratório do Professor Paul A. Christensen, no Departamento de Química da Universidade de Newcastle upon Tyne, Inglaterra.

a) Instrumentação Usada

Os espectros de FTIR *in situ* dos filmes de [Ni(3-MeOsaltMe)] foram adquiridos num espectrofotómetro Bio-Rad FTS-40 com detector de telurieto de cádmio e mercúrio (MCT). O espectrofotómetro era controlado por um computador com software Win-IR da Bio-Rad. O controlo electroquímico foi efectuado por um potenciostato Sycopel AEW2 ligado a um computador com software próprio fornecido pela marca.

A célula usada,^[157] que se encontra representada esquematicamente na Figura 3.4, possuía uma configuração para três eléctrodos com uma disposição dos eléctrodos de modo a permitir apenas a existência de uma camada fina de solvente entre o eléctrodo de trabalho e a janela da célula, para minimizar os efeitos de absorção de radiação pelo solvente.

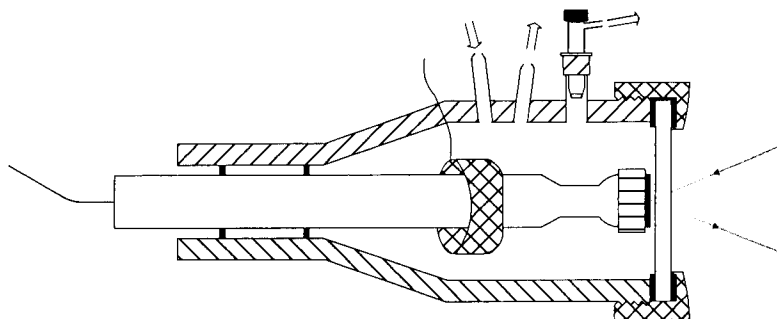


Figura 3.4: Representação esquemática da célula utilizada nos estudos de FTIR sob controlo electroquímico, em modo de reflectância.

A janela óptica utilizada consistia num disco de fluoreto de cálcio (CaF_2 , Alkor Technologies Co., St. Petersburg, Rússia) com 24 mm de diâmetro e 4 mm de espessura que era segura na célula através de dois anéis de Teflon e de uma cápsula de enroscar.

O eléctrodo auxiliar consistia numa rede de platina enroscada no interior da célula e o eléctrodo de trabalho consistia num disco de platina de área igual a $0,64 \text{ cm}^2$. Este disco era colocado sob um corpo cilíndrico de Teflon e seguro por uma cápsula de enroscar, também de Teflon. O contacto eléctrico entre o eléctrodo de trabalho e o exterior da célula era mantido através de uma mola e de um sistema de pressão constante possibilitando o movimento do eléctrodo de trabalho no interior da célula. Os potenciais são referenciados a um eléctrodo de Ag/AgCl ($1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$ – Methrom Ref. 60724140) que estava separado da célula por uma ponte salina de modo a evitar contaminações de água para o interior da célula.

O ângulo de incidência do feixe de infravermelho na janela da célula foi aproximadamente 55° e o seu percurso entre a fonte e o detector passando pela superfície do eléctrodo, foi direccionado por uma série de espelhos dispostos na configuração apresentada na Figura 3.5.^[157]

Os espectros de infravermelho foram adquiridos em modo de feixe simples com uma resolução de 8 cm^{-1} , no intervalo 6500 a 400 cm^{-1} , sendo a velocidade do detector de 20 KHz . O espectro final é o resultado de 100 varrimentos co-adicionados.

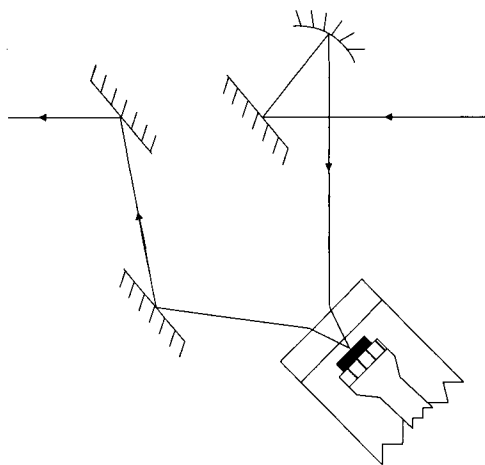


Figura 3.5: Representação esquemática do percurso do feixe de infravermelho, entre a fonte e o detector no modo de reflectância utilizado.

b) Preparação dos Filmes Poliméricos

A preparação dos filmes foi efectuada com o eléctrodo de trabalho afastado da janela óptica para haver solução disponível suficiente para a formação do filme. Esta configuração não permite a aquisição de espectros durante a deposição.

A deposição dos filmes foi efectuada com 40 ciclos de varrimento de potencial, no intervalo compreendido entre 0,0 e 1,3 V e a uma velocidade de varrimento de potencial de $0,10 \text{ V s}^{-1}$. Na preparação dos filmes utilizaram-se soluções de CH_3CN contendo $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em TEAP e 1 mmol dm^{-3} em complexo de níquel (II).

Antes da deposição do filme no eléctrodo de trabalho, obteve-se um espectro de infravermelho de reflectância, S_r , para uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TEAP/ CH_3CN .

c) Caracterização dos Filmes Poliméricos

A caracterização dos filmes de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ por FTIR foi efectuada em condições potenciostáticas devido ao demorado tempo de aquisição de cada espectro.

Após a deposição do filme, a solução foi removida do interior da célula e substituída por uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de TEAP/ CH_3CN , depois da célula ter sido bem lavada com CH_3CN . Antes de iniciar a aquisição dos espectros de infravermelho, procedeu-se à caracterização do filme por voltametria cíclica a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ e de seguida, moveu-se o eléctrodo de trabalho na direcção da janela óptica e fixou-se numa posição idêntica à usada na aquisição do espectro S_r .

A aquisição dos espectros de infravermelho foi efectuada no intervalo de potencial 0,0 a 1,3 V à semelhança do que aconteceu na deposição, e a variação do potencial

aplicado ao eléctrodo de trabalho foi efectuada com incrementos progressivos de 0,05 V, aos quais se obteve um espectro de infravermelho, S_n , resultante de 100 espectros co-adicionados.

d) Adição de Catiões Metálicos

Após a caracterização do filme em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TEAP/ CH_3CN , adicionaram-se 5 mL de uma solução de um dos seguintes sais; $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou LiClO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em CH_3CN ou solução saturada de KClO_4 em CH_3CN . Adquiriram-se novamente os espectros de infravermelho do filme desta vez na presença de catiões metálicos, nas condições experimentais mencionadas na alínea c). No final da aquisição dos espectros na presença de catião voltou-se a estudar as propriedades electroquímicas apresentadas pelo filme por voltametria cíclica a $0,05 \text{ V s}^{-1}$.

CAPÍTULO 4

Preparação e Caracterização dos Filmes Poliméricos por Voltametria Cíclica

Os complexos de Ni(II) e Cu(II) com bases de Schiff tetradentados do tipo N_2O_2 são oxidados irreversivelmente em solventes pouco coordenantes como o acetonitrilo, formando filmes poliméricos electroactivos à superfície do eléctrodo de trabalho.^[102, 103, 105, 106, 158-161]

A interface resultante pode ser usada para diversas aplicações em fase heterogénea nomeadamente em electrocatálise, para desenvolvimento de dispositivos ópticos e de sensores químicos.

Neste capítulo descreve-se a preparação de interfaces modificadas com filmes poliméricos por electropolimerização de dois complexos, [Ni(3-MeOsaltMe)] e [Cu(3-MeOsaltMe)], cuja estrutura molecular se apresenta na Figura 1.5 no Capítulo 1. Descreve-se também a caracterização das interfaces resultantes por voltametria cíclica, para avaliar o comportamento electroquímico dos filmes formados, nomeadamente os processos electroquímicos, o grau de oxidação, o grau de cobertura electroactiva e a dinâmica do transporte de carga.

4.1-PREPARAÇÃO DAS INTERFACES POR ELECTROPOLIMERIZAÇÃO

A preparação das interfaces foi efectuada num eléctrodo de Pt por varrimento potenciodinâmico das soluções dos complexos [Ni(3-MeOsaltMe)] e [Cu(3-MeOsaltMe)], no intervalo de potencial compreendido entre 0,0 e 1,3 V para o complexo de níquel(II) e no intervalo -0,15 a 1,4 V para o complexo de cobre(II) e a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$.

Na Figura 4.1, apresentam-se os voltamogramas cíclicos obtidos com um, cinco e cinquenta ciclos de varrimento de potencial, a partir de soluções contendo 1 mmol dm^{-3} de complexo de Ni(II) ou Cu(II) e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de TBAP em CH_3CN .

Os voltamogramas cíclicos das soluções dos complexos de Ni(II) e Cu(II) relativos ao primeiro ciclo de varrimento de potencial, são diferentes dos voltamogramas cíclicos seguintes, Figura 4.1 a₁ e b₁, e apresentam um processo electroquímico irreversível quer para o complexo de Ni(II), quer para o complexo de Cu(II).

Assim, para o complexo [Ni(3-MeOsaltMe)] observa-se no primeiro ciclo de varrimento de potencial e na parte anódica um pico a $E_{pa} = 0,82 \text{ V}$ seguido de duas inflexões a $E_{pa} = 0,98$ e $1,24 \text{ V}$. No varrimento inverso observa-se um conjunto de ondas catódicas de fraca intensidade, algumas das quais não são muito bem definidas a $E_{pc} = 1,03$; $0,80$; $0,73$ e $0,29 \text{ V}$, Figura 4.1 a₁.

O complexo [Cu(3-MeOSaltMe)] apresenta para o primeiro ciclo de varrimento de potencial dois picos anódicos distintos a E_{pa} = 0,80 e 1,09 V e na parte catódica um conjunto de ondas de fraca intensidade a E_{pc} = 0,92; 0,86 e 0,24 V, Figura 4.1 b₁.

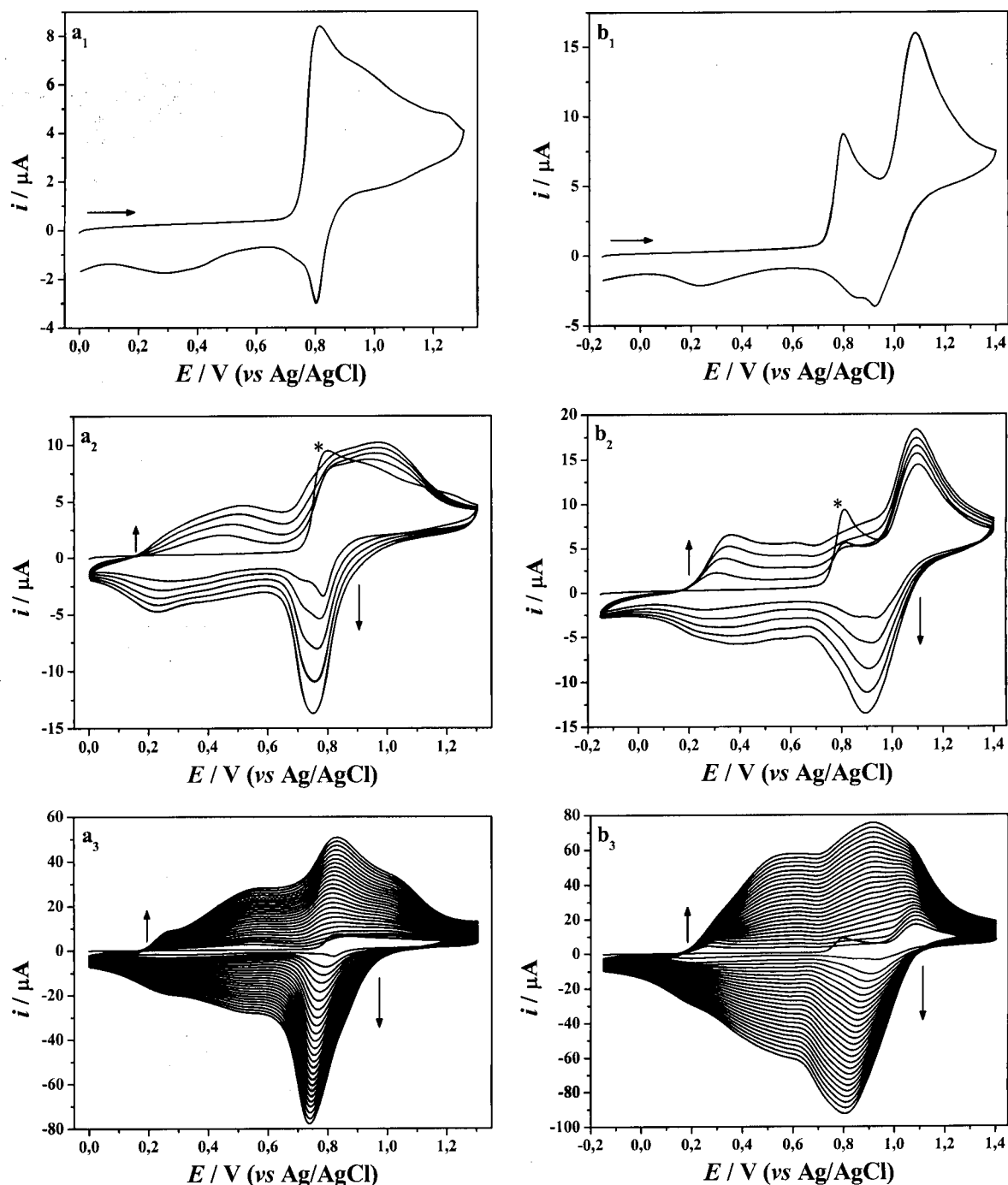


Figura 4.1: Voltamogramas cíclicos obtidos a partir de soluções 0,1 mol dm⁻³ TBAP/1 mmol dm⁻³ complexo/CH₃CN a uma velocidade de varrimento de 0,1 V s⁻¹ com um (a₁, b₁), cinco (a₂, b₂) e cinquenta ciclos (a₃, b₃) de varrimento de potencial. (a) [Ni(3-MeOSaltMe)] e (b) [Cu(3-MeOSaltMe)]. * Primeiro ciclo de varrimento de potencial.

A onda catódica observada a potenciais menos positivos, $E_{pc}= 0,29$ V para o complexo de Ni(II) e $E_{pc}= 0,24$ V para o complexo de Cu(II), deverá corresponder à redução do filme, entretanto formado durante o processo de oxidação, à semelhança do que está descrito para complexos semelhantes.^[102, 106]

Após o primeiro ciclo de varrimento de potencial, observa-se o aparecimento de uma nova onda anódica a $E_{pa}= 0,52$ V para o complexo de Ni(II) e $E_{pa}= 0,37$ V para o complexo de Cu(II), Figura 4.1 a₂ e b₂, que deverá corresponder à oxidação do filme depositado na superfície do eléctrodo durante o primeiro ciclo de varrimento de potencial.^[102, 106]

À medida que aumenta o número de ciclos de varrimento de potencial, verifica-se um aumento contínuo na intensidade de corrente de todos os processos e observa-se um menor número de processos electroquímicos devido à coalescência de picos resultante do aumento de intensidade de corrente de ondas contíguas, Figura 4.1 a₃ e b₃.

Na Tabela 4.1 apresentam-se os valores de potencial dos principais picos observados nos voltamogramas cíclicos relativos ao 1º, 5º e 50º ciclo de varrimento de potencial de soluções de [Ni(3-MeOsaltMe)] e [Cu(3-MeOsaltMe)] em 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN.

Tabela 4.1: Potenciais dos principais picos observados nos voltamogramas cíclicos no 1º, 5º e 50º ciclo de varrimento de potencial a uma velocidade de varrimento de 0,1 V s⁻¹, obtidos a partir de soluções 0,1 mol dm⁻³ TBAP/1,0 mmol dm⁻³ complexo/CH₃CN para os complexos [Ni(3-MeOsaltMe)] e [Cu(3-MeOsaltMe)].

		<i>E/V vs Ag/ AgCl</i>				
		E_{paI}	E_{paII}	E_{paIII}	E_{pcI}	E_{pcII}
Ni(II)	1º Ciclo	-	0,82	-	0,29	0,80
	5º Ciclo	0,52	0,84 ^b	0,97	0,22	0,75
	50º Ciclo	0,55 ^b	0,84	1,00 ^b	0,25 ^b	0,74
Cu(II)	1º Ciclo	-	0,80	1,10	0,24	0,92
	5º Ciclo	0,37	0,86 ^b	1,10	0,25	0,90
	50º Ciclo	0,61	0,91	1,10 ^b	0,55 ^b	0,80

^(b) Inflexão

Como se pode verificar nos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 4.1 e nos valores da Tabela 4.1, o aumento de intensidade de corrente origina uma alteração nos potenciais de pico dos processos electroquímicos. Como os voltamogramas cíclicos não

apresentam picos bem definidos, torna-se difícil determinar os potenciais de todos os processos electroquímicos e fazer a sua distinção; esta situação torna-se mais acentuada à medida que aumenta o número de ciclos de varrimento de potencial.

O aumento de intensidade de corrente generalizado no voltamograma cíclico até 150 ciclos de varrimento de potencial (máximo de ciclos usado) é uma indicação do crescimento de um filme electroactivo à superfície do eléctrodo de Pt.

No final das experiências é possível verificar a existência de uma película com cor no eléctrodo de platina, confirmando também a existência do filme depositado.

4.2-CARACTERIZAÇÃO DAS INTERFACES MODIFICADAS POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

Após o varrimento potenciodinâmico das soluções dos complexos com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, transferiram-se os eléctrodos para soluções de electrólito de suporte $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN isentas de complexo e registou-se a resposta electroquímica por voltametria cíclica.

Antes de efectuar qualquer estudo, procedeu-se ao acondicionamento dos eléctrodos por varrimento de potencial com vários ciclos, a uma velocidade de varrimento de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em soluções $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN até à obtenção de um voltamograma cíclico estável.

4.2.1- Voltametria Cíclica dos Filmes Poliméricos

Na Figura 4.2 apresentam-se os voltamogramas cíclicos das interfaces modificadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, em solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN . Todos os eléctrodos apresentam uma resposta electroquímica, confirmando-se assim a existência de um filme electroactivo depositado no eléctrodo de Pt. Os filmes poliméricos obtidos passarão a designar-se por poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e poli[Cu(3-MeOsaltMe)] no caso de filmes resultantes do complexo de [Ni(3-MeOsaltMe)] e [Cu(3-MeOsaltMe)], respectivamente.

O primeiro ciclo de varrimento de potencial de todos os gráficos apresentados na Figura 4.2 é diferente dos ciclos de varrimento seguintes. Este fenómeno é normalmente designado por efeito do primeiro ciclo e foi atribuído por Dahm^[159] em filmes semelhantes de Ni(II) a processos de reorganização estrutural dos filmes.

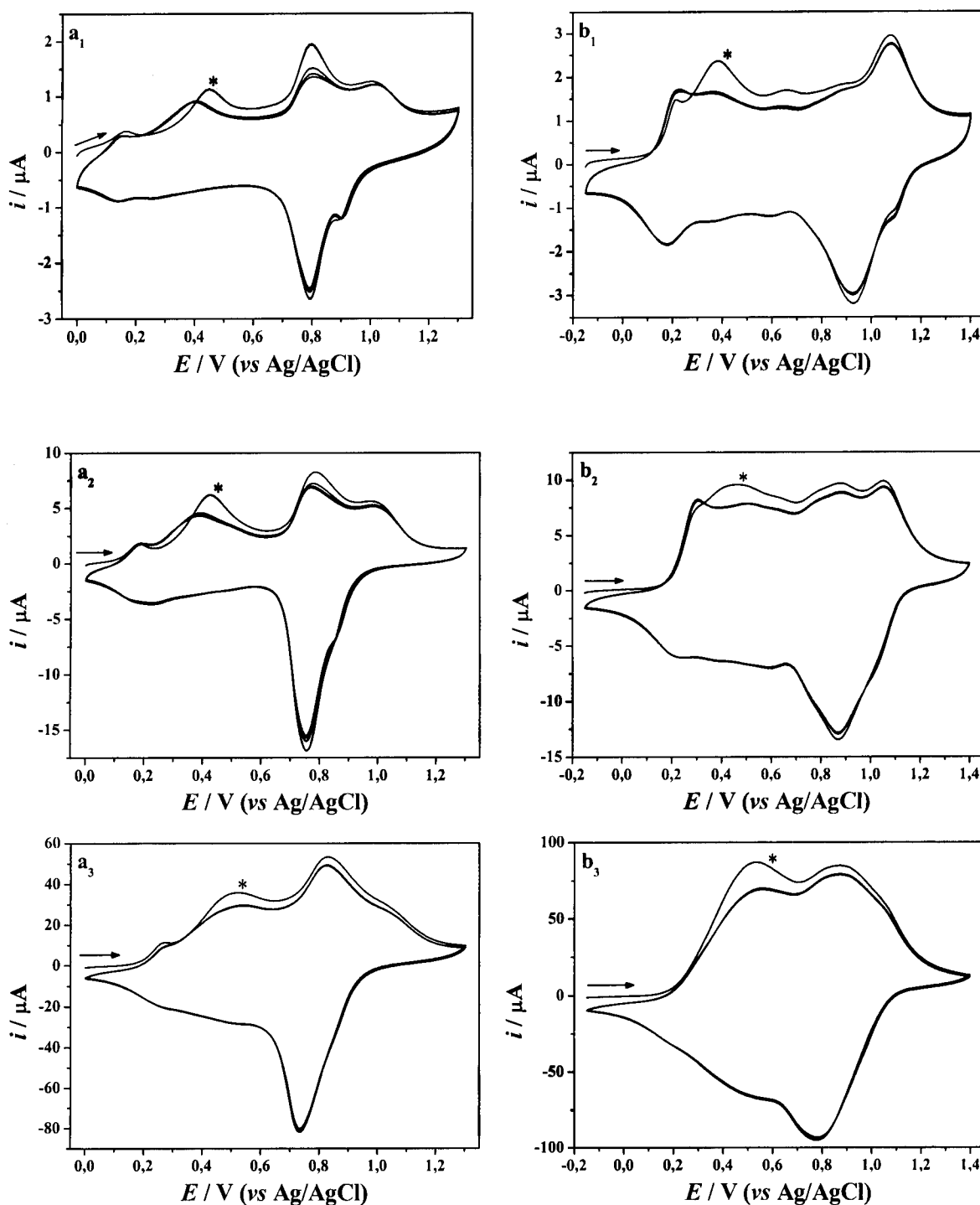


Figura 4.2: Voltamogramas cíclicos adquiridos em solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e a uma velocidade de varrimento de potencial de $0,1 \text{ V s}^{-1}$, aos eléctrodos de Pt resultantes do varrimento das soluções dos complexos $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ (a) e $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ (b) com um (a₁, b₁), cinco (a₂, b₂) e cinquenta (a₃, b₃) ciclos de varrimento de potencial. * Primeiro ciclo de varrimento de potencial.

O filme de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ preparado com um ciclo de varrimento de potencial, Figura 4.2 a₁, apresenta um voltamograma cíclico com quatro processos anódicos a $E_{\text{pa}} = 0,15; 0,40; 0,81$ e $1,00 \text{ V}$ e quatro processos catódicos a $E_{\text{pc}} = 0,13; 0,26;$

0,79 e 0,90 V. Os filmes preparados com cinco ciclos, Figura 4.2 a₂, apresentam um comportamento muito semelhante, embora os valores de potencial de pico se encontrem ligeiramente deslocados, uns para potenciais mais positivos e outros para potenciais mais negativos, como se pode constatar nos valores apresentados na Tabela 4.2. O filme preparado com cinquenta ciclos de varrimento de potencial, Figura 4.2 a₃, apresenta quatro processos anódicos a E_{pa} = 0,26; 0,54; 0,82 e 1,00 V e na parte catódica apenas se observam três processos a E_{pc} = 0,28; 0,50 e 0,73 V.

Da comparação dos voltamogramas cíclicos relativos aos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)], Figura 4.2 a₁, a₂ e a₃, salienta-se ainda a diferença de intensidade de corrente apresentada pelos diferentes eléctrodos, sugerindo que os filmes preparados com maior número de ciclos de varrimento de potencial possuem um maior número de centros electroactivos.

Tabela 4.2: Potenciais de pico observados durante o varrimento de potencial (1º e 3º ciclo) dos filmes poliméricos resultantes dos complexos de níquel(II) e cobre(II), em 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN preparados como 1, 5 e 50 ciclos de varrimento de potencial.

	poli[Ni(3-MeOsaltMe)]			poli[Cu(3-MeOsaltMe)]		
	1 ciclo	5 ciclos	50 ciclos	1 ciclo	5 ciclos	50 ciclos
E_{paI}	0,15	0,19	0,26	0,23	0,30	-
E_{paII}	0,40	0,39	0,54	0,36	0,51	0,56
E_{paIII}	0,81	0,77	0,82	0,64	0,78	0,87
E_{paIV}	1,02	0,99	1,03 ^b	0,89	0,88	-
E_{paV}	-	-	-	1,08	1,06	-
E_{pcI}	0,13	0,23	0,28 ^b	0,18	0,23	-
E_{pcII}	0,26	0,49	0,50 ^b	0,36	0,38 ^b	-
E_{pcIII}	0,79	0,75	0,73	0,59	0,59	0,50
E_{pcIV}	0,90	0,86 ^b	-	0,92	0,87	0,78
E_{pcV}	-	-	-	1,09	1,02 ^b	-

^(b) Inflexão

No caso dos filmes resultantes do complexo [Cu(3-MeOsaltMe)], Figura 4.2 b₁, b₂ e b₃, observa-se uma situação semelhante à dos filmes de Ni(II). Assim, o filme preparado com um ciclo de varrimento de potencial, Figura 4.2 b₁, apresenta cinco processos anódicos a E_{pa} = 0,23; 0,36; 0,64; 0,89 e 1,00 V e cinco processos catódicos a E_{pc} = 0,18; 0,36; 0,59; 0,92 e 1,00 V. O filme preparado com cinco ciclos, Figura 4.2 b₂, apresenta o

mesmo número de processos electroquímicos, mas ligeiramente deslocados no potencial. O filme preparado com cinquenta ciclos de varrimento de potencial, Figura 4.2 b₃, apresenta um menor número de processos electroquímicos, apenas dois processos anódicos a $E_{pa}= 0,56$ e $0,87$ V e dois processos catódicos a $E_{pc}= 0,50$ e $0,78$ V, como consequência da coalescência de ondas contíguas, à semelhança do que acontece para os filmes de Ni(II).

Todos os filmes preparados apresentaram um comportamento electroquímico estável e reversível em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/CH₃CN demonstrado pela reprodutibilidade dos voltamogramas obtidos após um elevado número de ciclos de varrimento de potencial.

A diferença de intensidade de corrente observada entre os filmes de poli [Ni(3-MeOsaltMe)] e poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparados nas mesmas condições sugere uma maior quantidade de material electroactivo depositado no caso do filme de Cu(II).

4.2.2- Determinação do Grau de Oxidação dos Filmes Poliméricos

O grau de oxidação, n , dos filmes poliméricos durante o varrimento de potencial, também designado por *grau de dopagem*, é uma dado importante no estudo do seu processo de oxidação-redução. Este valor pode ser determinado experimentalmente através de um modelo proposto anteriormente para filmes semelhantes^[102, 103, 105, 106] e que se encontra descrito na secção 2.1.2 do Capítulo 2.

A aplicação das Equações 7 e 8 do Capítulo 2 aos dados relativos aos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e poli[Cu(3-MeOsaltMe)] origina os valores apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Grau de oxidação dos filmes poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e poli[Cu(3-MeOsaltMe)].

Filme		z^a	y^b	σ_y	n
$\frac{Q_{pol}}{Q_{filme}}$					
poli[Ni(3-MeOsaltMe)]	8,58	0	0,13	0,004	0,26
		1	-0,37	0,004	
poli[Cu(3-MeOsaltMe)]	7,84	0	0,15	0,02	0,30
		1	-0,35	0,02	

(a) número de electrões removidos por centro metálico, (b) número de electrões removidos por grupo fenilo.

A Equação 7 tem significado físico, apenas para a solução resultante de $z=0$, situação em que não ocorre oxidação no metal, mas sim oxidação no ligando. Assim, o filme poli[Ni(3-MeOsaltMe)] apresenta um valor de $n=0,26$ e o filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] apresenta um valor de $n=0,30$, o que sugere que existe aproximadamente uma carga deslocalizada por quatro unidades monoméricas.

Os valores de n obtidos sugerem assim que a electroactividade do filme polimérico está localizada no ligando e não no centro metálico.

4.2.3- Grau de Cobertura Electroactiva dos Filmes Poliméricos

A quantidade de espécies electroactivas depositadas à superfície do eléctrodo de Pt, Γ , pode ser estimada pela Equação 6 apresentada no Capítulo 2 e depende de vários factores experimentais tais como, concentração da solução de monómero, número de ciclos de varrimento de potencial, velocidade de varrimento de potencial, limites de potencial e de propriedades intrínsecas filme.

Na Figura 4.3 estão representados os valores de Γ em função do número de ciclos de varrimento de potencial dos filmes depositados em eléctrodos de platina a partir de soluções 1 mmol dm^{-3} complexo/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN entre $0,0 \text{ V}$ e $1,3 \text{ V}$ ou $-0,15 \text{ V}$ e $1,4 \text{ V}$ para os complexos de níquel(II) e cobre(II), respectivamente.

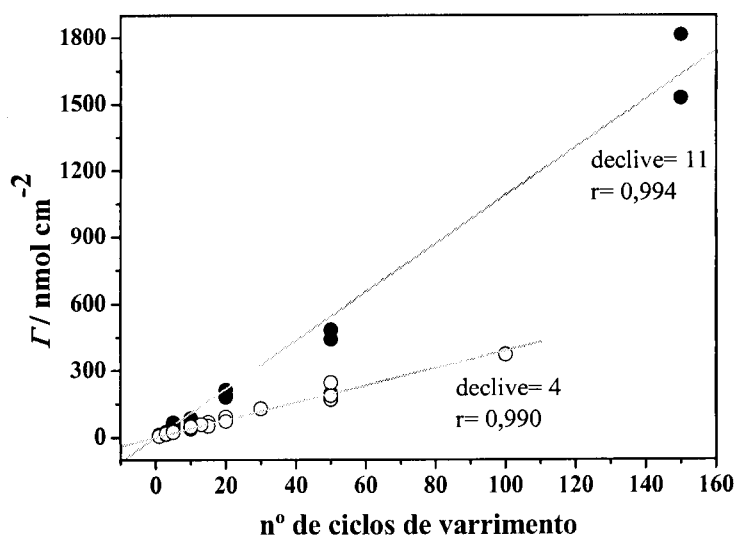


Figura 4.3: Representação gráfica do grau de cobertura electroactiva, em função do número de ciclos de varrimento de potencial usados na preparação de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] (○) e poli[Cu(3-MeOsaltMe)] (●).

Verifica-se em ambos os casos um aumento linear do grau de cobertura electroactiva, Γ , com o número de ciclos de varrimento de potencial até ao máximo estudado (150 ciclos). Este comportamento é semelhante ao observado para filmes análogos de Ni(II).^[103, 105]

Os filmes derivados do complexo [Cu(3-MeOsaltMe)] apresentam valores de grau de cobertura electroactiva, Γ , bastante mais elevados, com um declive cerca de três vezes superior ao dos filmes derivados do complexo [Ni(3-MeOsaltMe)] preparados nas mesmas condições. Estes resultados sugerem uma maior eficiência de polimerização para os filmes derivados do complexo de Cu(II).

4.2.4- Processo de Transporte de Carga nos Filmes Poliméricos

A natureza do transporte de carga entre o eléctrodo de Pt e a solução, através do filme polimérico depositado à superfície, está relacionada com a velocidade relativa do processo de transferência electrónica entre o eléctrodo e o filme e o processo de transferência de carga ao longo do filme até à interface filme/solução. Esta propriedade depende das características dos filmes e o passo mais lento determina o processo que controla o transporte de carga nos filmes.

A avaliação do mecanismo de transporte de carga é efectuada através da relação observada entre a intensidade de corrente de um processo electroquímico e a velocidade de varrimento de potencial, tal como se descreve no ponto 2.1.2 do Capítulo 2. Assim, experimentalmente registam-se voltamogramas cíclicos a diferentes velocidades de varrimento de potencial para o filme em estudo.

Na Figura 4.4 apresentam-se os voltamogramas cíclicos obtidos a diferentes velocidades de varrimento de potencial compreendidas entre 1,0 e 0,01 V s⁻¹, de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparados com um e cinquenta ciclos de varrimento de potencial.

Os voltamogramas cíclicos do filme poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparado com um ciclo de varrimento de potencial, $\Gamma = 4,8 \text{ nmol cm}^{-2}$, apresentam para os picos dos processos anódico e catódico mais intenso um valor $E_{pa} \sim E_{pc}$ para todas as velocidades de varrimento de potencial, Figura 4.4 a₁ e a₂. Como se pode observar na representação E vs $\log v$ da Figura 4.5 a₁, o potencial de pico quase não varia com a variação da velocidade de varrimento de potencial. A representação da intensidade de corrente deste processo electroquímico em função da velocidade de varrimento de potencial na forma $\log i$ vs $\log v$, Figura 4.5 a₂, apresenta linearidade em todo o intervalo de velocidades de varrimento de potencial estudado com um declive unitário. Estas características são típicas de um regime

de transporte de carga controlado cineticamente e que é normalmente observado em monocamadas depositadas à superfície de eléctrodos.^[113]

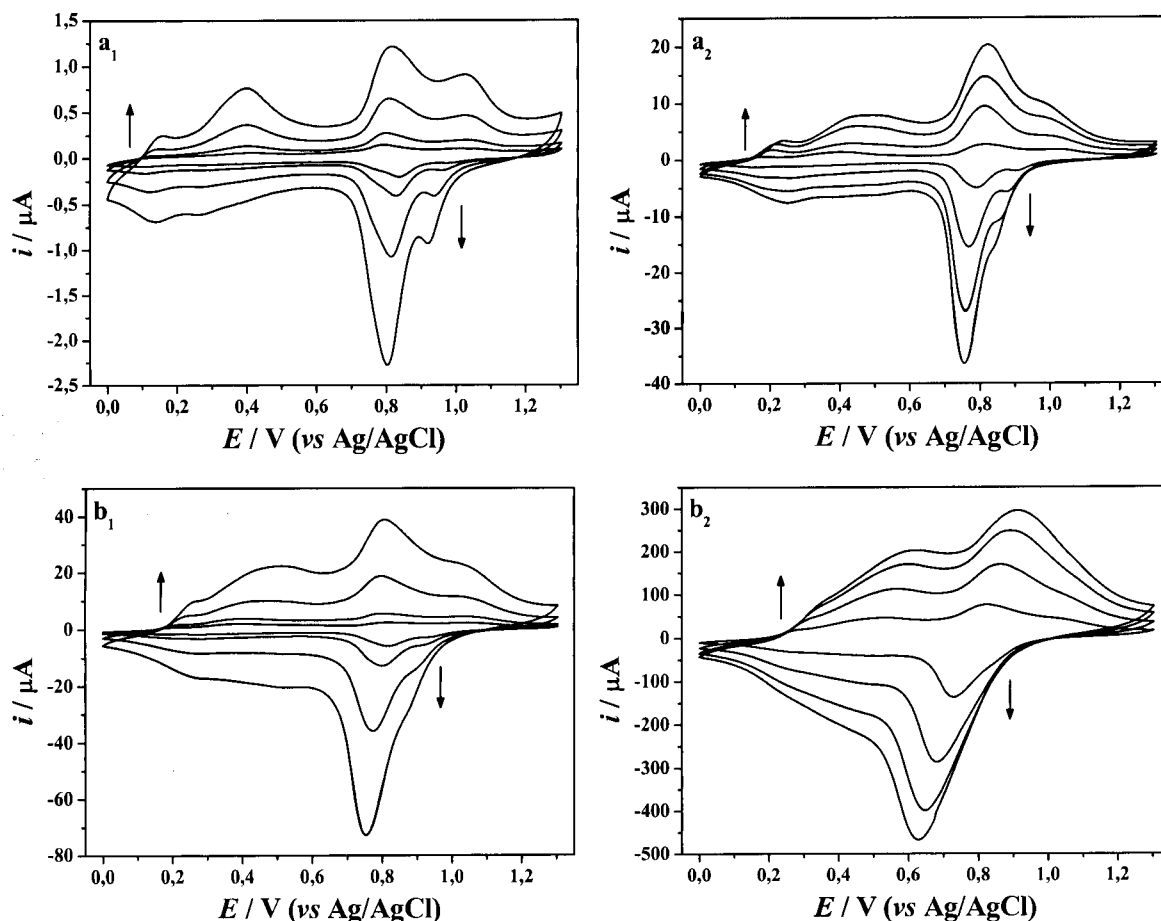


Figura 4.4: Voltamogramas cíclicos das interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparadas com um ciclo, $\Gamma = 4,8 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e cinquenta ciclos de varrimento de potencial, $\Gamma = 195 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b), obtidos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a várias velocidades de varrimento de potencial, $0,01, 0,02, 0,05$ e $0,10 \text{ V s}^{-1}$ (a₁, b₁) e $0,20, 0,50, 0,80$ e $1,0 \text{ V s}^{-1}$ (a₂, b₂).

Para o filme preparado com cinquenta ciclos de varrimento de potencial, $\Gamma = 195 \text{ nmol cm}^{-2}$, observam-se duas situações distintas. Para as velocidades de varrimento mais baixas compreendidas entre $0,1$ e $0,01 \text{ V s}^{-1}$, Figura 4.4 b₁, os voltamogramas cíclicos apresentam características semelhantes às descritas anteriormente para o filme preparado com um ciclo de varrimento de potencial: $E_{pa} \sim E_{pc}$ e $\log i$ vs $\log v$ apresenta um declive unitário. Para velocidades de varrimento superiores a $0,1 \text{ V s}^{-1}$, Figura 4.4 b₂, observa-se nos voltamogramas cíclicos um deslocamento dos potenciais de pico anódico para valores mais positivos e dos potenciais de pico catódico para valores menos positivos, como se pode verificar na representação E vs $\log v$ para o processo electroquímico mais intenso, Figura 4.5 b₁. A representação gráfica $\log i$ vs $\log v$ deste processo, apresenta uma diminuição em valor absoluto do declive de 1 para 0,8, Figura 4.5 b₂, indicando uma

mudança do comportamento de transporte de carga para um regime misto (controle cinético e por difusão).

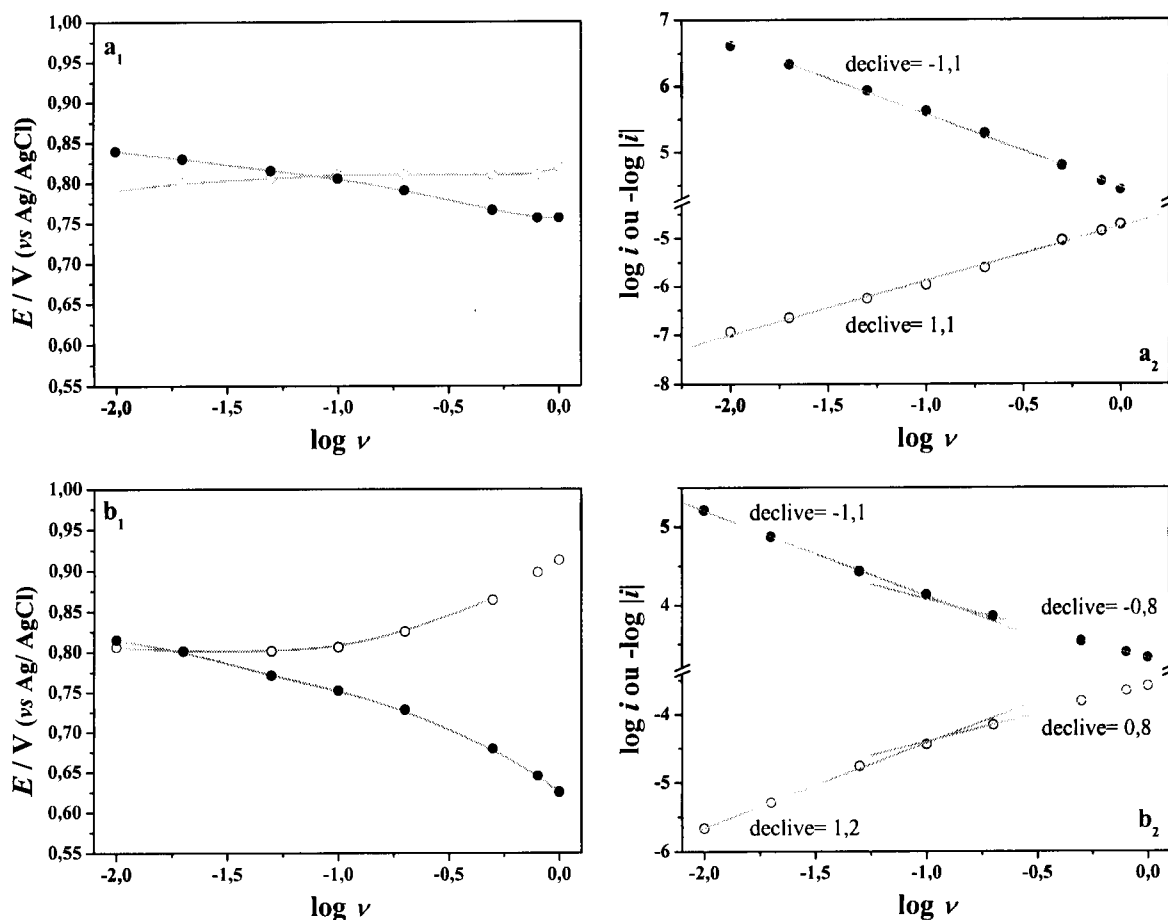


Figura 4.5: Estudos dinâmicos das interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] referentes à Figura 4.4. Representação de E_a e E_c vs $\log \nu$ (a_1 , b_1) e representação de $\log i_a$ e i_c vs $\log \nu$ (a_2 , b_2). Processo anódico (○) e processo catódico (●).

Na Figura 4.6 apresentam-se os voltamogramas cíclicos de filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparados com um e cinquenta ciclos de varrimento de potencial, $\Gamma = 9,8$ e 526 nmol cm^{-2} , adquiridos a velocidades de varrimento de potencial compreendidas entre $1,0$ e $0,01 \text{ V s}^{-1}$.

À semelhança do que se observou para o filme de Ni(II), também o filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparado com um ciclo de varrimento de potencial apresenta, para todas as velocidades de varrimento estudadas, Figura 4.9 a_1 e a_2 , um regime de transporte de carga controlado cineticamente: os potenciais de pico são invariantes com a velocidade de varrimento de potencial, Figura 4.7 a_1 , e o $\log i$ varia linearmente com o $\log \nu$ apresentando um declive unitário, Figura 4.7 a_2 .

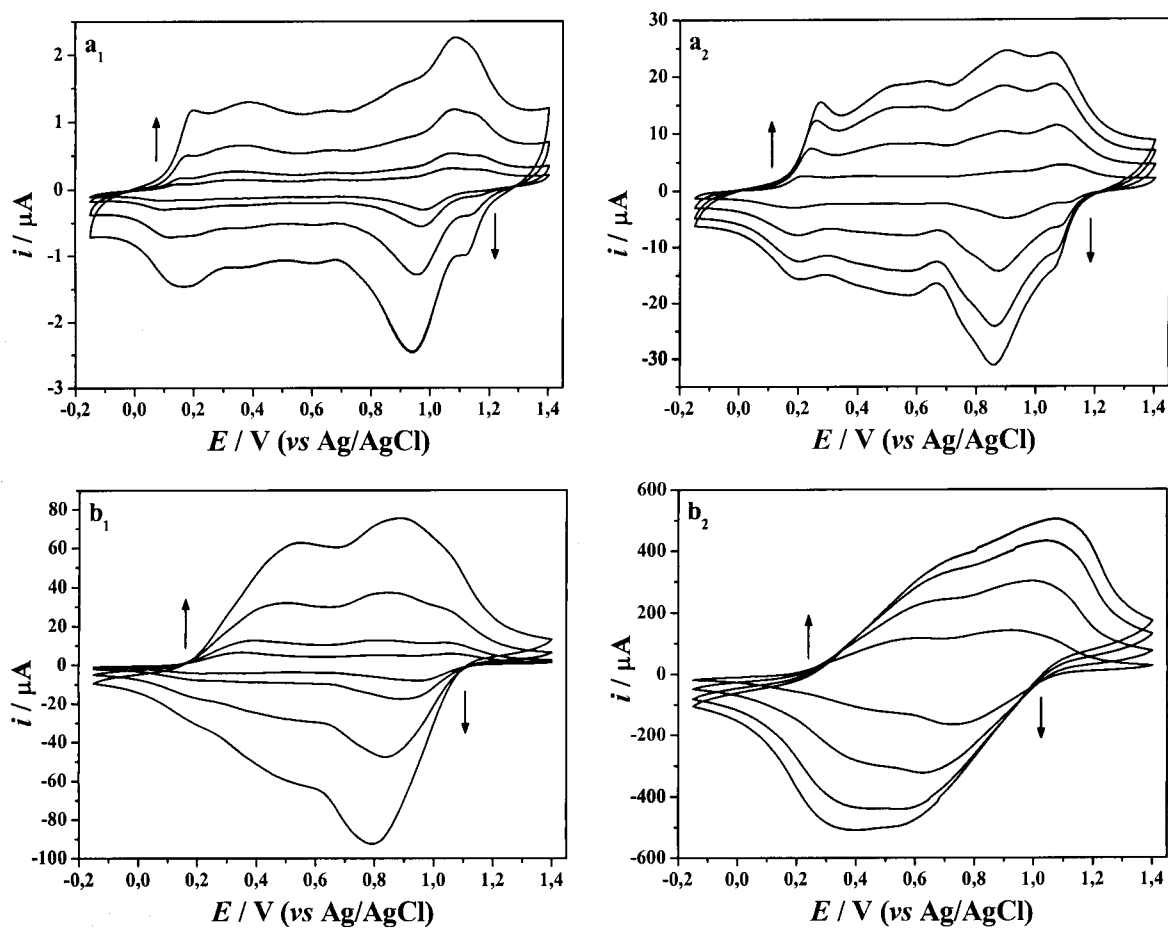


Figura 4.6: Voltamogramas cíclicos das interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com um ciclo, $\Gamma = 9,7 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e cinquenta ciclos de varrimento de potencial, $\Gamma = 526 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b), obtidos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a várias velocidades de varrimento; $0,01, 0,02, 0,05$ e $0,10 \text{ V s}^{-1}$ (a_1, b_1) e $0,20, 0,50, 0,80$ e $1,0 \text{ V s}^{-1}$ (a_2, b_2).

O filme mais espesso, preparado com cinquenta ciclos de varrimento de potencial também apresenta um comportamento semelhante ao do filme de Ni(II) mais espesso, apresentando um regime de transporte de carga controlado cineticamente para velocidades de varrimento de potencial compreendidas entre $0,1$ e $0,01 \text{ V s}^{-1}$. Observa-se para este intervalo de velocidades de varrimento que $E_{pa} \sim E_{pc}$ relativamente aos picos anódico e catódico mais intensos, Figura 4.6 b_1 , e que a representação $\log i$ vs $\log v$ apresenta um declive unitário, Figura 4.7 b_2 . Na representação E vs $\log v$ apresentada na Figura 4.7 b_1 , observa-se que o valor do potencial dos picos não varia significativamente.

Para velocidades de varrimento superiores a $0,1 \text{ V s}^{-1}$, Figura 4.6 b_2 , verifica-se uma mudança de comportamento e o filme passa a apresentar um regime de transporte de carga misto, situado entre um controlo cinético e um controlo por difusão. Verifica-se uma separação no potencial dos picos anódico e catódico, Figura 4.7 b_1 , e uma diminuição do

declive da representação $\log i$ vs $\log v$ para valores compreendidos entre 0,7 e 0,8, Figura 4.7 b₂.

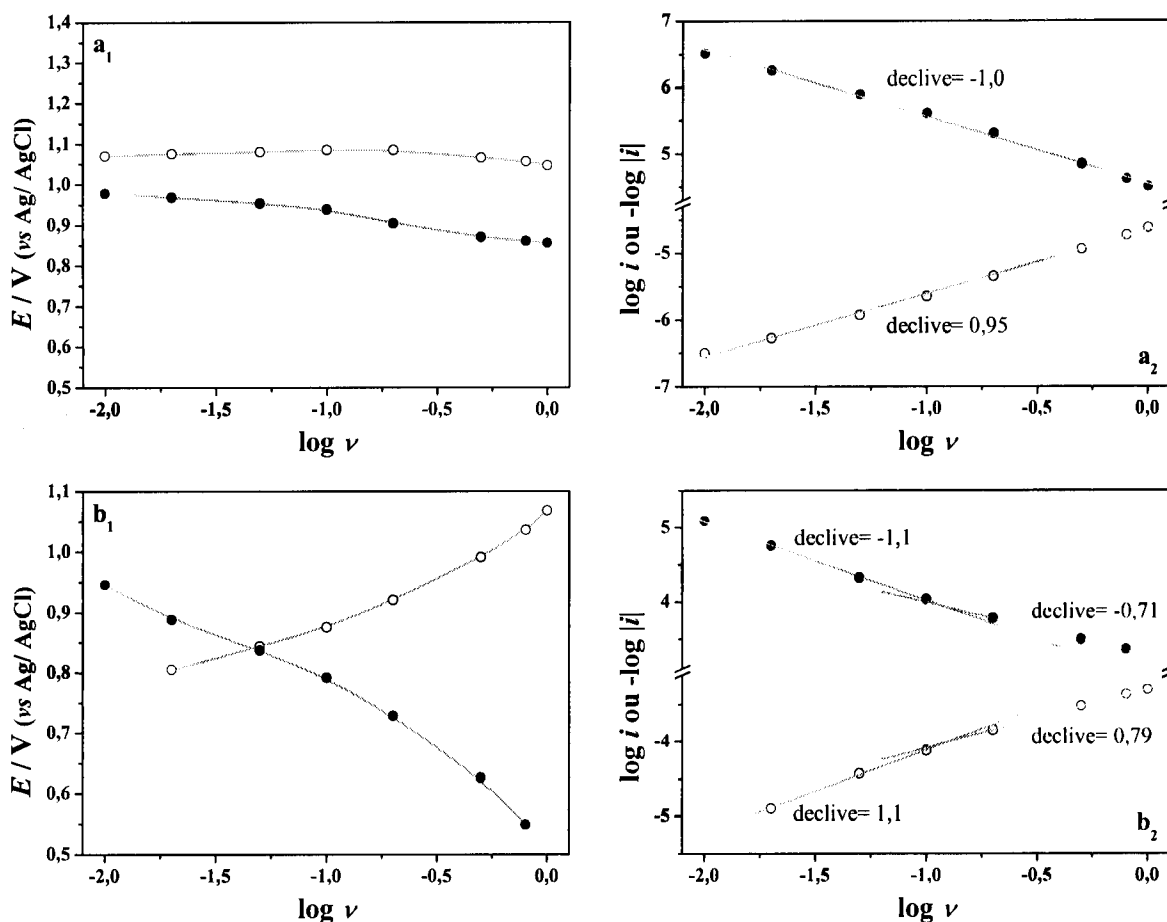


Figura 4.7: Estudos dinâmicos das interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] referentes à Figura 4.6. Representação de E_a e E_c vs $\log v$ (a₁, b₁) e representação de $\log i_a$ e i_c vs $\log v$ (a₂, b₂).

Na Tabela 4.4. encontram-se resumidos os valores dos parâmetros relativos ao transporte de carga para filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparados com diferente número de ciclos de varrimento de potencial.

Ambos os filmes de Ni(II) e Cu(II) apresentam um regime de transporte de carga controlado cineticamente para filmes preparados com menor número de ciclos de varrimento de potencial, $\Gamma \leq 23 \text{ nmol cm}^{-2}$ para o filmes de Ni(II) e $\Gamma \leq 100 \text{ nmol cm}^{-2}$ para o filme de Cu(II), designando-se de filmes finos.

Os filmes preparados com maior número de ciclos de varrimento de potencial, com Γ compreendido entre 48 e 195 nmol cm^{-2} para os filmes de Ni(II) e Γ compreendido entre 158 e 526 nmol cm^{-2} para os filmes de Cu(II), apresentam uma mudança do regime de transporte de carga com a variação da velocidade de varrimento de potencial. Para

velocidades de varrimento baixas apresentam controlo cinético e para velocidades de varrimento elevadas apresentam um controlo misto.

Tabela 4.4: Parâmetros relativos ao transporte de carga nas interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e poli[Cu(3-MeOsaltMe)], preparadas com diferentes graus de cobertura electroactiva.

Filme	$\Gamma/\text{nmol cm}^{-2}$	$v_a/\text{V s}^{-1}$	$v_c/\text{V s}^{-1}$	Declive anódico	Declive catódico	Controlo do transporte de carga
poli[Ni(3-MeOsaltMe)]	4,8	-	-	1,1	-1,1	Cinético
	23	-	-	1,2	-1,1	Cinético
	48	0,31	0,29	1,2/0,9	1,2/0,8	Cinético/ Misto
	195	0,12	0,13	1,2/ 0,8	-1,1/ -0,8	Cinético/ Misto
poli[Cu(3-MeOsaltMe)]	9,7	-	-	1,0	-1,0	Cinético
	100	-	-	1,0	-1,0	Cinético
	158	0,12	0,13	1,2/0,9	-1,1/0,8	Cinético/ Misto
	526	0,12	0,12	1,1/ 0,8	-1,1/ -0,7	Cinético/ Misto

Valores das “velocidades críticas” anódica e catódica (v_a e v_c) onde ocorre a mudança de regime de transporte de carga.

4.3- CONCLUSÕES

O varrimento potenciodinâmico de soluções dos complexos [Ni(3-MeOsaltMe)] e [Cu(3-MeOsaltMe)] com bases de Schiff em acetonitrilo originou filmes electroactivos estáveis à superfície de eléctrodos de Pt. Obtiveram-se filmes poliméricos com diferentes espessuras, resultante do varrimento potenciodinâmico de soluções de complexo com diferente número de ciclos de varrimento de potencial.

Por comparação da carga envolvida no processo de polimerização com a carga resultante do processo electroquímico dos filmes, foi possível determinar o grau de dopagem associada ao varrimento de oxidação-redução dos filmes de Ni(II) e Cu(II). O resultado obtido sugere que estes filmes apresentam um processo de oxidação/redução baseado no ligando e não no centro metálico.

Verificou-se também que, ambos os filmes de Ni(II) e Cu(II) apresentam um grau de cobertura que varia linearmente com o número de ciclos de varrimento de potencial; no entanto os filmes de Cu(II) demonstram ter uma maior eficiência de polimerização devido ao valor de grau de cobertura electroactiva apresentado ser cerca de três vezes superior aos dos filmes de Ni(II) preparados nas mesmas condições.

A manipulação da espessura do filme juntamente com a escala de tempo experimental permitiu verificar que os filmes de Ni(II) e Cu(II) apresentam um regime de transporte de carga controlado cineticamente para os filmes preparados com menor número de ciclos de varrimento de potencial a todas as velocidades de varrimento estudadas e os filmes preparados com maior número de ciclos de varrimento de potencial às velocidades de varrimento mais baixas. Para as velocidades de varrimento elevadas, os filmes preparados com maior número de ciclos de varrimento de potencial apresentam um regime de transporte de carga misto.

CAPÍTULO 5

Reconhecimento Electroquímico de Catiões por Interfaces Modificadas com Poli[Ni(3-MeOsaltMe)]

O complexo [Ni(3-MeOsaltMe)] usado na preparação dos filmes poliméricos, apresenta 4 átomos de oxigénio na sua estrutura com uma distribuição espacial que origina um local de coordenação para cátions de metais representativos e lantanídeos. Já estão descritos para este complexo estudos de reconhecimento de cátions em solução,^[100, 101] pelo que a imobilização do complexo numa interface sólida permite o estudo deste sistema em fase heterogénea. Apesar da maioria dos estudos de reconhecimento de cátions ser efectuado em solução,^[31, 162-170] o desenvolvimento de sistemas de reconhecimento molecular em fase heterogénea é importante para o desenvolvimento de sensores químicos para aplicações tecnológicas.

Neste capítulo apresenta-se o estudo por voltametria cíclica de interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de cátions alcalinos (Li^+ e K^+) e alcalino-terrosos (Ba^{2+} e Mg^{2+}) com vista à avaliação das propriedades de reconhecimento de cátions pela interface modificada.

5.1- ADIÇÃO DE CÁTIONS A INTERFACES MODIFICADAS COM POLI[Ni(3-MEOSALTME)]

De forma a averiguar se as interfaces modificadas com filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] respondem electroquimicamente à presença de cátions metálicos, registaram-se voltamogramas cíclicos dos filmes poliméricos em solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN após adição de soluções contendo os cátions Li^+ , K^+ , Mg^{2+} ou Ba^{2+} sob a forma de sais de perclorato.

Preparou-se um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com um ciclo de varrimento de potencial a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$, acondicionou-se em $4,0 \text{ mL}$ de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e efectuaram-se adições sucessivas de $10,0 \mu\text{L}$ de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN . A resposta voltamétrica foi registada após cada adição, a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ até deixarem de se verificar alterações no voltamograma cíclico (tipicamente após 5 ciclos de varrimento de potencial). Na Figura 5.1 apresentam-se os voltamogramas cíclicos adquiridos após cada adição de solução de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

A adição de quantidades sucessivas de solução de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ à solução de electrólito de suporte, provoca alterações significativas na resposta electroquímica da interface modificada. Observa-se uma diminuição progressiva de intensidade de corrente das ondas voltamétricas a $E_{\text{pa}} = 0,14 \text{ V}$, $E_{\text{pa}} = 0,81 \text{ V}$ e $E_{\text{pa}} = 1,02 \text{ V}$ (que acabam por desaparecer), a onda voltamétrica a $E_{\text{pa}} = 0,40 \text{ V}$ sofre um deslocamento para potenciais

mais positivos e uma diminuição de intensidade de corrente, e aparece uma nova onda voltamétrica a $E_{pa} = 0,88$ V, que aumenta de intensidade de corrente com as sucessivas adições de solução de $Ba(ClO_4)_2$. Na parte catódica dos voltamogramas cíclicos, as alterações são menos significativas, salientando-se o aumento de intensidade de corrente do pico a $E_{pc} = 0,80$ V e a diminuição de intensidade de corrente das ondas a $E_{pc} = 0,13$ V e $E_{pc} = 0,26$ V.

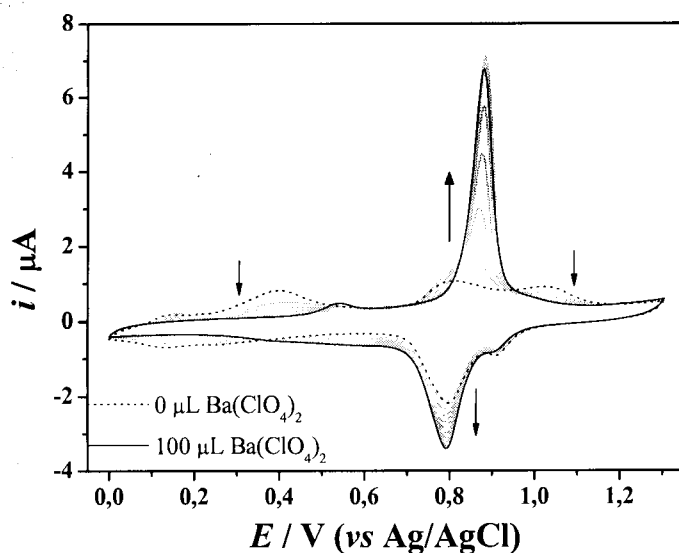


Figura 5.1: Voltamogramas cíclicos de uma interface modificada com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparada com um ciclo de varrimento de potencial ($\Gamma = 5,0$ nmol cm⁻²), adquiridos a 0,10 V s⁻¹ após adições sucessivas de 10,0 μL de uma solução 2,5 mmol dm⁻³ $Ba(ClO_4)_2$ /0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN a 4,0 mL de solução 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN.

A intensidade de corrente do pico a $E_{pa} = 0,88$ V aumenta com a adição de solução de $Ba(ClO_4)_2$ até a um volume de 60 μL (que corresponde a 0,15 μmol de Ba^{2+} adicionado) quando atinge o seu valor máximo; para volumes superiores de Ba^{2+} adicionado observa-se um valor constante de intensidade de corrente de pico, como se pode verificar na representação da intensidade de corrente de pico em função do volume e do número de moles de Ba^{2+} adicionado apresentada na Figura 5.2.

Quando se atinge o valor máximo de intensidade de corrente do pico a $E_{pa} = 0,88$ V, os voltamogramas cíclicos apresentam as características acima mencionadas: desaparecimento das ondas $E_{pa} = 0,14$ V, $E_{pa} = 0,81$ V, $E_{pa} = 1,02$ V, $E_{pc} = 0,13$ V e $E_{pc} = 0,26$ V e o pico anódico a $E_{pa} = 0,88$ V atinge o valor máximo de intensidade de corrente.

Este resultado sugere que o catião bário em solução é adsorvido pelo filme que está depositado na interface, alterando significativamente a sua resposta electroquímica. Considera-se então que o processo anódico a $E_{pa} = 0,88$ V funciona como sonda

electroquímica para a detecção da presença de catião bário em interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)].

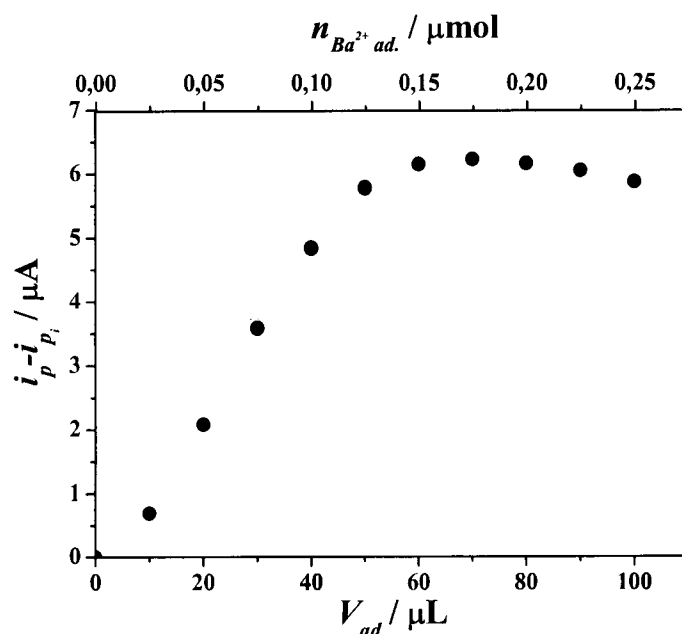


Figura 5.2: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} = 0,88 \text{ V}$ relativo aos voltamogramas cíclicos do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] apresentado na Figura 5.1, em função do volume e do número de moles de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ adicionado a 4,0 mL de electrólito de suporte presente na célula electroquímica.

A adição de solução de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ a filmes preparados com maior número de ciclos de varrimento de potencial ou seja, com maiores espessuras, foi também estudada. Na Figura 5.3 apresentam-se os voltamogramas cíclicos de dois filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com diferentes espessuras ($\Gamma = 46$ e 128 nmol cm^{-2}), registados após adições sucessivas de 50 μL de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ à solução de electrólito de suporte.

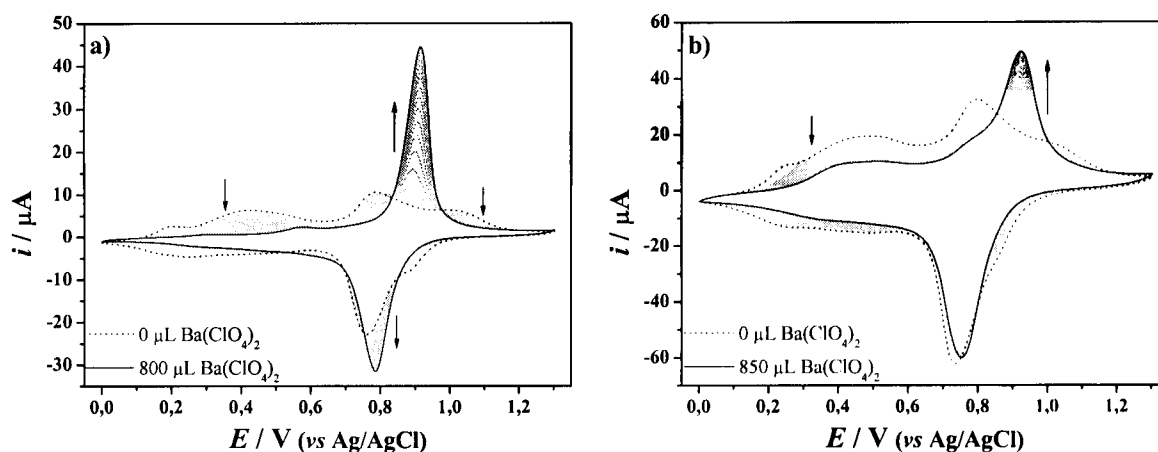


Figura 5.3: Voltamogramas cíclicos de dois filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparadas com: dez ciclos ($\Gamma = 46 \text{ nmol cm}^{-2}$) (a) e trinta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 128 \text{ nmol cm}^{-2}$) (b), adquiridos a 0,10 V

s^{-1} após adições sucessivas de 50 μL de uma solução 2,5 $mmol\ dm^{-3}$ $Ba(ClO_4)_2/0,1\ mol\ dm^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a 4,0 mL de solução 0,1 $mol\ dm^{-3}$ TBAP/ CH_3CN .

Observa-se um comportamento muito semelhante ao do filme preparado com 1 ciclo de varrimento de potencial no que diz respeito às alterações no voltamograma cíclico induzidas pela adição de $Ba(ClO_4)_2$: diminuição de intensidade de corrente dos picos originais e aparecimento de um novo pico a $E_{pa} \sim 0,9\ V$ que aumenta de intensidade com o aumento da concentração de $Ba(ClO_4)_2$ na solução de electrólito de suporte.

Na Figura 5.4 apresentam-se os valores de intensidade de corrente de pico a $E_{pa} \sim 0,9\ V$ em função do número de moles de $Ba(ClO_4)_2$ adicionado a filmes preparados com diferentes espessuras. Observa-se um perfil idêntico ao do filme preparado com um ciclo de varrimento de potencial: a intensidade de corrente de pico aumenta com o aumento da concentração de bário em solução, atingindo-se depois um valor máximo que passa a ser constante, mesmo após a adição de maiores quantidades de solução de $Ba(ClO_4)_2$. Verifica-se que para filmes com $\Gamma < 50\ nmol\ cm^{-2}$, o valor do número de moles de bário adicionado que origina o valor máximo de intensidade de corrente de pico, varia com a espessura dos filmes, sendo tanto maior quanto maior o grau de cobertura electroactiva (Γ).

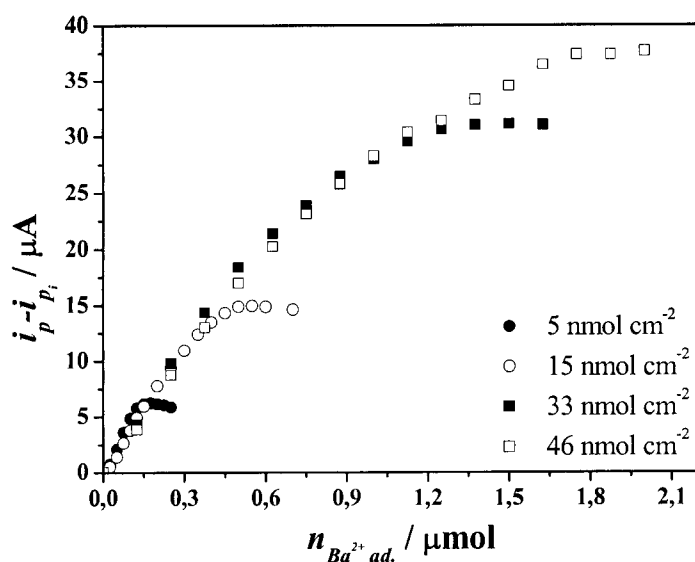


Figura 5.4: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9\ V$ de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com diferentes Γ , em função do número de moles de $Ba(ClO_4)_2$ adicionado a partir de uma solução 2,5 $mmol\ dm^{-3}$.

Para interfaces modificadas com filmes mais espessos, com $\Gamma > 50\ nmol\ cm^{-2}$, os voltamogramas cíclicos resultantes de adições sucessivas de uma solução 2,5 $mmol\ dm^{-3}$ $Ba(ClO_4)_2$, mostram que o pico anódico a $E_{pa} \sim 0,9\ V$ não aumenta de intensidade na

mesma proporção observada para filmes com $\Gamma < 50 \text{ nmol cm}^{-2}$, como se pode verificar na Figuras 5.5. A representação da intensidade de corrente da onda a $E_{pa} \sim 0,9 \text{ V}$ em função da concentração de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ adicionado à solução de electrólito de suporte a partir de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ mostra que o valor de intensidade de corrente não aumenta com o aumento do grau de cobertura electroactiva dos filmes, verificando-se pelo contrário uma diminuição da intensidade de corrente máxima atingida com o aumento do grau de cobertura electroactiva dos filmes.

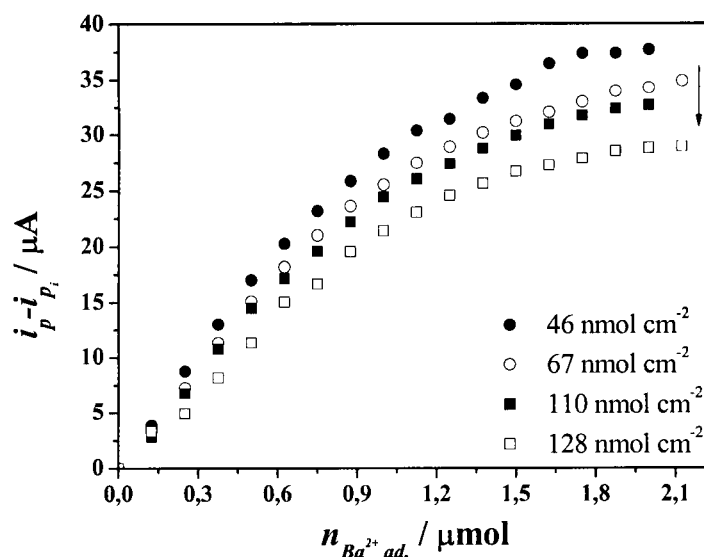


Figura 5.5: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9 \text{ V}$ de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com diferentes Γ , em função do número de moles de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ adicionado a partir de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$.

No entanto, se as adições forem efectuadas a partir de uma solução de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ mais concentrada, por exemplo $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, verifica-se que a intensidade de corrente máxima do novo pico a $E_{pa} \sim 0,9 \text{ V}$ aumenta progressivamente com a adição de catião nos filmes com $\Gamma > 50 \text{ nmol cm}^{-2}$, de forma semelhante ao observado anteriormente para filmes com $\Gamma < 50 \text{ nmol cm}^{-2}$.

Na Figura 5.6, apresentam-se os voltamogramas cíclicos dos filmes preparados em condições semelhantes, com 20 ciclos de varrimento de potencial, às quais foram efectuadas adições sucessivas de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ a partir de soluções $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, Figura 5.6 a), e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ Figura 5.6 b).

Tal como se pode constatar, o filme ao qual se efectuaram adições a partir de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, Figura 5.6 b), apresenta uma maior variação de intensidade de corrente do novo pico a $E_{pa} \sim 0,9 \text{ V}$, assim como um maior deslocamento deste pico para potenciais mais positivos. No final das adições este pico apresenta um valor de $E_{pa} = 0,96$

V. A onda catódica que aparece a $E_{pc} = 0,77$ V também sofre um deslocamento para potenciais mais positivos e um aumento de intensidade de corrente com as sucessivas adições de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Por sua vez, o filme da Figura 5.6 a) ao qual foram efectuadas adições a partir de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ não apresenta alterações tão acentuadas, como se pode verificar por comparação das Figuras 5.6 a) e b) que possuem a mesma escala de intensidade de corrente.

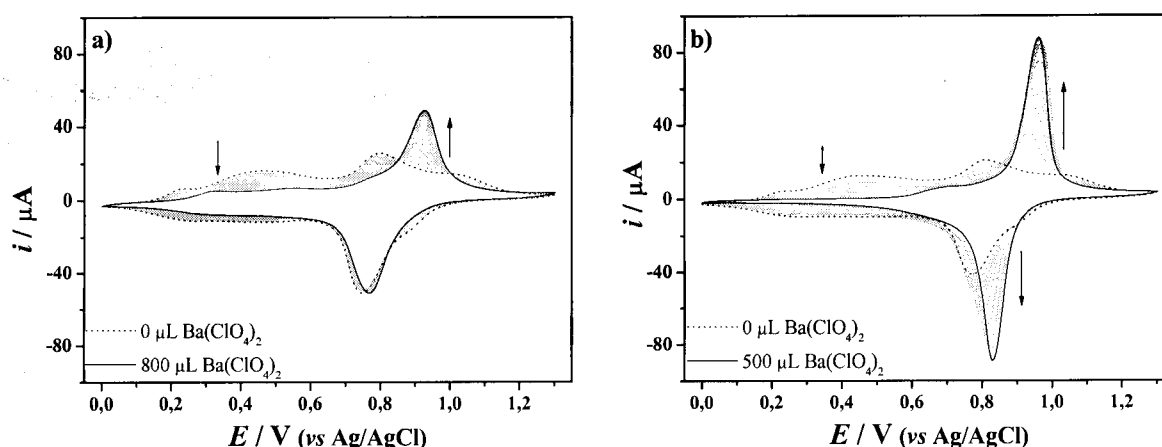


Figura 5.6: Voltamogramas cíclicos adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ a filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparados com 20 ciclos de varrimento de potencial, $\Gamma = 110 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e $\Gamma = 100 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b) após adições sucessivas de 50 μL de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ em $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (a) e 5 μL de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (b) a $4,0 \text{ mL}$ de electrólito de suporte presente na célula electroquímica.

A representação do valor de intensidade de corrente máxima do novo pico anódico a $E_{pa} \sim 0,9 \text{ V}$ resultante de adições de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ a partir de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a filmes com $\Gamma > 50 \text{ nmol cm}^{-2}$ mostra que o valor máximo de intensidade de corrente atingido para cada filme aumenta, agora, com o aumento de espessura do mesmo, Figura 5.7.

A concentração do catião Ba^{2+} em solução, é portanto, um factor determinante na grandeza da resposta voltamétrica por parte dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] mais especificamente para filmes mais espessos. Neste caso, quando a solução de bário utilizada é menos concentrada, a interacção do catião com o local receptor do filme ocorre inicialmente em locais mais à superfície, na interface filme/solução, pelo que nas adições seguintes deverá ser mais difícil chegar aos locais receptores mais interiores. Quando a solução é mais concentrada, esta forçará a entrada inicial de mais catião, sendo a sua distribuição mais para o interior do filme, facilitando deste modo a entrada de catião em adições posteriores.

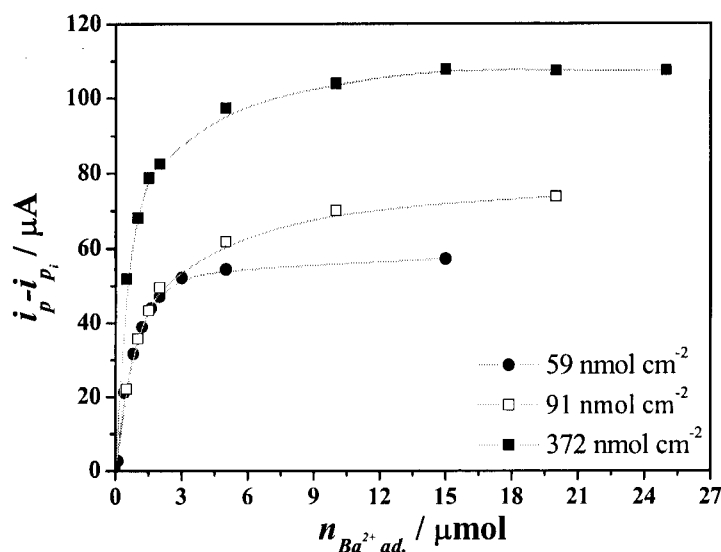


Figura 5.7: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9$ V de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com diferentes Γ , em função do número de moles de $Ba(ClO_4)_2$ adicionado a partir de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} Ba(ClO_4)_2 / 0,1 \text{ mol dm}^{-3} TBAP / CH_3CN$.

Ion *et al.*^[98] num estudo semelhante com um filme polimérico de polipirrole funcionalizado com um grupo receptor éter coroa, observou o aparecimento de um novo processo electroquímico após sucessivas adições de catião Ba^{2+} ao filme, assim como o desaparecimento das ondas voltamétricas originais do filme, quando o Ba^{2+} se encontrava em largo excesso em solução. Segundo o autor, foi também necessário um largo excesso de bário para que fossem ocupados todos os locais receptores do filme.

Foram efectuados estudos semelhantes em interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença do catião Mg^{2+} e dos cátions alcalinos Li^+ e K^+ .

Os voltamogramas cíclicos resultantes da adição de $Mg(ClO_4)_2$ a partir de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, a um filme preparado com cinco ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 26 \text{ nmol cm}^{-2}$) são apresentados na Figura 5.8 a). Verifica-se um comportamento semelhante ao observado após as adições de $Ba(ClO_4)_2$: diminuição de intensidade de corrente das ondas a $E_{pa} = 0,19$ V, $E_{pa} = 0,81$ V e $E_{pa} = 1,02$ V; a onda a $E_{pa} = 0,42$ V sofre um deslocamento para potenciais mais positivos e diminui de intensidade de corrente, e surge uma nova onda a $E_{pa} = 0,89$ V que aumenta de intensidade de corrente com o aumento da concentração de $Mg(ClO_4)_2$ em solução. Do mesmo modo que anteriormente, o processo anódico a $E_{pa} = 0,89$ V pode ser considerado como indicador da presença de Mg^{2+} no filme.

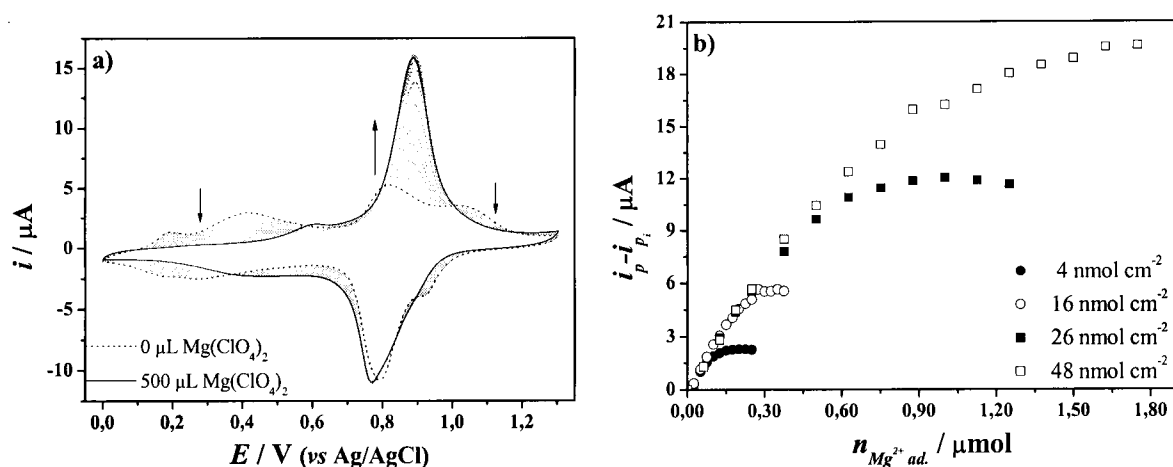


Figura 5.8: (a) Voltamogramas cíclicos adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparado com 5 ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 26 \text{ nmol cm}^{-2}$), após sucessivas adições de 25 ou 50 μL de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ em $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$. (b) Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{\text{pa}} \sim 0,9 \text{ V}$ de filmes com diferentes valores de Γ , em função do número de moles de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ adicionado a partir de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$.

O gráfico da variação de intensidade de corrente do pico a $E_{\text{pa}} \sim 0,9 \text{ V}$ em função da concentração de cátion Mg^{2+} adicionado à solução de electrólito de suporte, é apresentado na Figura 5.8 b) para filmes com diferentes espessuras com valores de $\Gamma < 50 \text{ nmol cm}^{-2}$. Observa-se um comportamento semelhante ao apresentado pelos filmes na presença de cátion Ba^{2+} em solução, embora os valores de intensidade de corrente de pico registados sejam inferiores em filmes com graus de cobertura electroactiva semelhantes, por exemplo, para filmes com $\Gamma \sim 15 \text{ nmol cm}^{-2}$ o valor de $i_{\text{máx, Ba}^{2+}} \sim 15 \mu\text{A}$ e $i_{\text{máx, Mg}^{2+}} \sim 6 \mu\text{A}$.

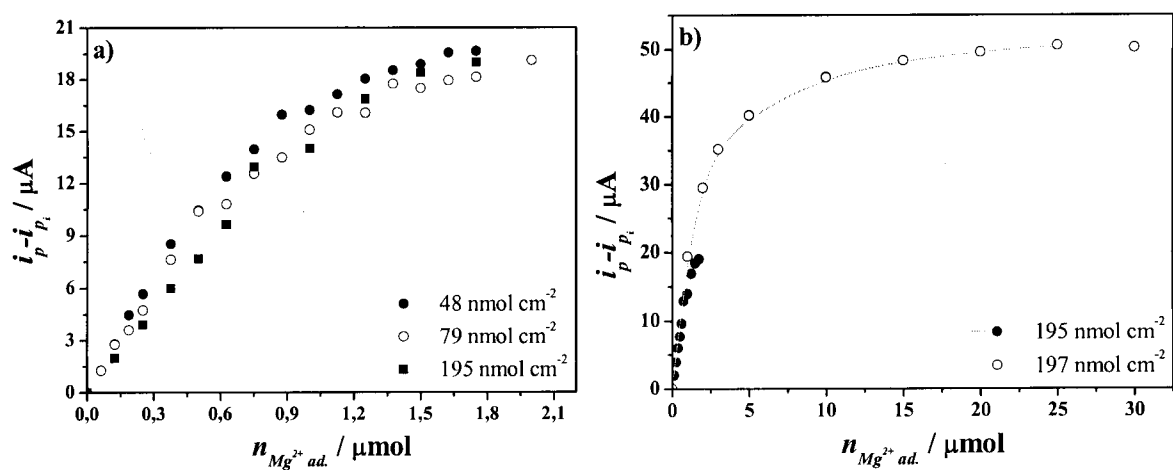


Figura 5.9: (a) Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{\text{pa}} \sim 0,9 \text{ V}$ de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com diferentes Γ , em função do número de moles de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ adicionado a partir de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$. (b) Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{\text{pa}} \sim 0,9 \text{ V}$ apresentado por dois filmes com Γ semelhantes em função do número de moles de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ adicionado a partir de soluções $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ (●) e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (○).

No caso dos filmes preparados com maior número de ciclos de varrimento de potencial que apresentam valores de $\Gamma > 50 \text{ nmol cm}^{-2}$, observa-se que o valor de intensidade de corrente máximo atingido após adição de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, não aumenta com o aumento de espessura do filme, Figura 5.9 a), tal como já se havia verificado para filmes espessos na presença de catião Ba^{2+} . No entanto, quando a adição de catião Mg^{2+} é efectuada a partir de uma solução mais concentrada, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, a variação de intensidade de corrente do pico $E_{\text{pa}} \sim 0,9 \text{ V}$ é mais acentuada como se pode observar na Figura 5.9 b).

A adição de catiões alcalinos Li^+ e K^+ também induz alterações na resposta voltamétrica das interfaces modificadas com filmes poliméricos de poli[Ni(3-MeOsaltMe)].

Na Figura 5.10 apresentam-se os voltamogramas cíclicos resultantes de adições sucessivas de LiClO_4 , Figura 5.10 a) e KClO_4 , Figura 5.10 c), aos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)]. Na parte anódica dos voltamogramas cíclicos observa-se em ambos os casos o desaparecimento dos picos a $E_{\text{pa}} = 0,41 \text{ V}$ e a $E_{\text{pa}} = 1,02 \text{ V}$, o deslocamento do pico a $E_{\text{pa}} = 0,18 \text{ V}$ para potenciais mais positivos e um aumento de intensidade de corrente do pico a $E_{\text{pa}} = 0,80 \text{ V}$. Tal como anteriormente, a onda a $E_{\text{pa}} = 0,80 \text{ V}$ pode ser usada para a monitorização da presença de catião adsorvido no filme. Na parte catódica do voltamograma cíclico as alterações são pouco significativas, ocorrendo apenas uma ligeira alteração de intensidade de corrente dos picos.

A representação da variação de intensidade de corrente do pico a $E_{\text{pa}} \sim 0,8 \text{ V}$ em função da concentração de catião Li^+ ou K^+ em solução, apresentada nas Figuras 5.10 b) e d) respectivamente, mostra um perfil semelhante ao observado para filmes na presença de catiões alcalino-terrosos. A intensidade de corrente aumenta com o aumento da concentração de catião em solução, até atingir um ponto em que se observa um valor máximo de intensidade de corrente, que se mantém constante mesmo com o aumento da concentração de catião em solução. O valor máximo de intensidade de corrente observado depende da espessura do filme e varia com o catião adicionado para filmes com valores semelhantes de Γ .

A principal diferença nas alterações induzidas na resposta voltamétrica dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] pelos diferentes catiões em solução (Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ba^{2+}) reside no valor do potencial de pico anódico que mais alteração apresenta; no caso dos catiões alcalinos Li^+ e K^+ é $E_{\text{pa}} \sim 0,8 \text{ V}$ e para os catiões alcalino-terrosos Ba^{2+} e Mg^{2+} é $E_{\text{pa}} \sim 0,9 \text{ V}$ (estes valores podem alterar-se um pouco de acordo com a espessura do filme).

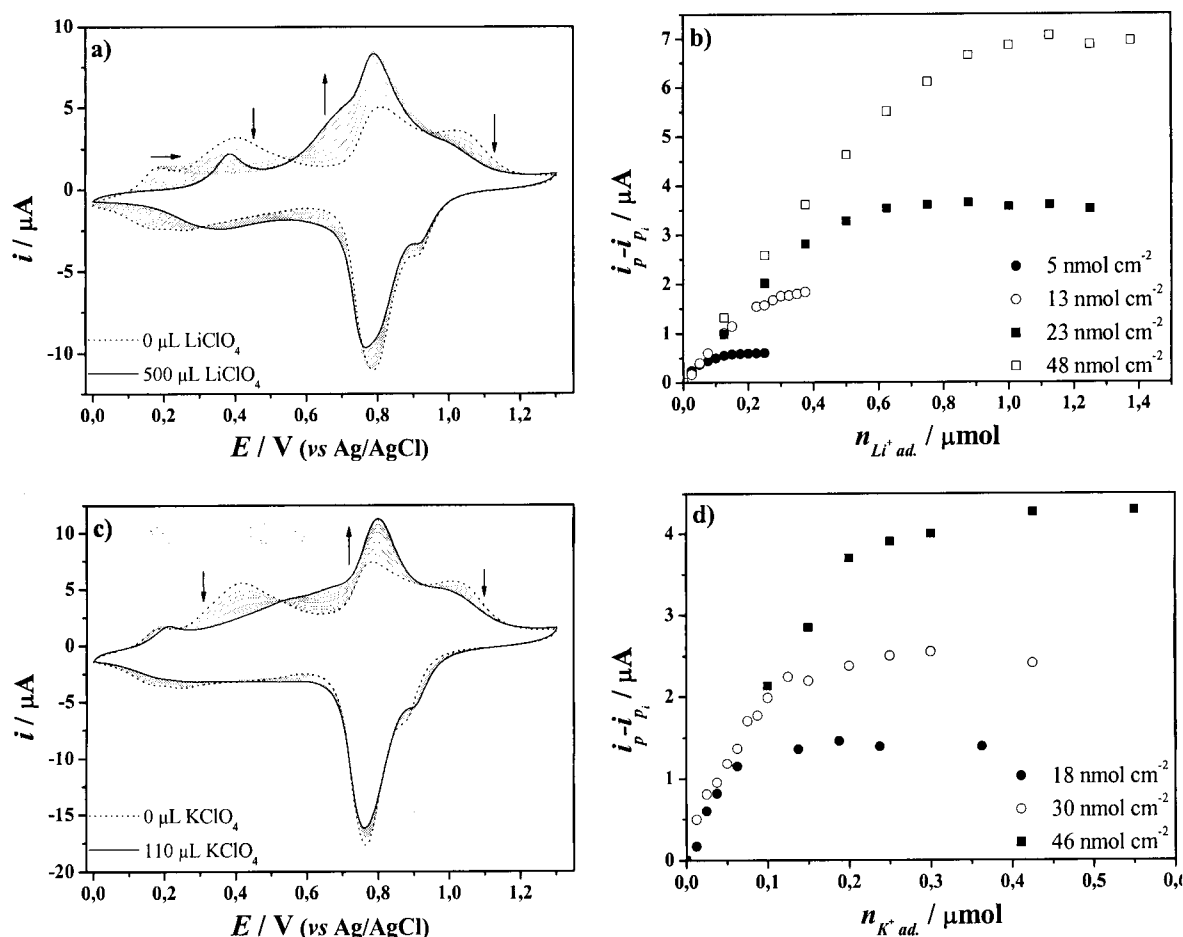


Figura 5.10: Voltamogramas cíclicos adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ a filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] após adições sucessivas de $50 \mu\text{L}$ de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ LiClO_4 , $\Gamma = 23 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e de $10 \mu\text{L}$ de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ KClO_4 , $\Gamma = 39 \text{ nmol cm}^{-2}$ (c). Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{\text{pa}} \sim 0,8 \text{ V}$ de filmes com diferentes valores de Γ , em função do número de moles de LiClO_4 (b) e de KClO_4 adicionado (d).

Os estudos efectuados nos vários filmes com diferentes graus de cobertura electroactiva mostraram que o potencial deste pico desloca-se para potenciais mais positivos com o aumento do grau de cobertura electroactiva do filme, sendo o deslocamento mais significativo para os cátions do grupo II. Os valores do potencial de pico anódico usado como sonda indicam que os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] apresentam diferente selectividade a cátions com cargas diferentes; não é possível no entanto fazer distinção entre cátions do mesmo grupo.

No sentido de se avaliar a sensibilidade dos filmes aos diferentes cátions, fez-se a representação da intensidade de corrente máxima destes picos anódicos em função do valor de Γ dos filmes para os diferentes cátions estudados, Figura 5.11. Observa-se uma variação inicial linear, que apresenta diferentes declives para os diferentes cátions. Os declives

variam segundo a ordem $\text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{K}^+$. Assim, os filmes com diferentes espessuras na presença de catião Ba^{2+} , apresentam o declive mais elevado, 0,83, que é duas vezes superior ao observado para filmes semelhantes na presença de catião Mg^{2+} , 0,42, Figura 5.11 a). Os declives relativos a filmes com diferentes Γ na presença dos catiões alcalinos Li^+ e K^+ , são significativamente inferiores, 0,14 e 0,09 respectivamente, Figura 5.11 b). Estes resultados sugerem que os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] apresentam uma sensibilidade para o catião bário duas vezes superior à do catião magnésio e uma sensibilidade mais baixa para os catiões alcalinos estudados. Este fenómeno foi também observado por Ion *et al.*^[98] em filmes de polipirrole no reconhecimento electroquímico de Ba^{2+} e Ca^{2+} , em que verificou pelos declives das curvas de intensidade de corrente em função da concentração de catião uma sensibilidade dos filmes para o catião Ba^{2+} 10 vezes superior ao catião Ca^{2+} .

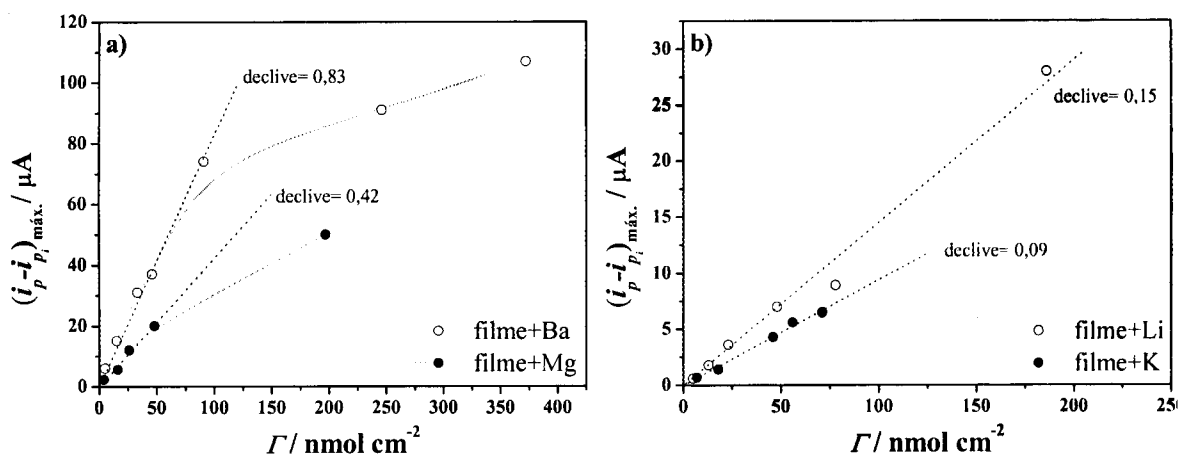


Figura 5.11: Valor máximo da intensidade de corrente do pico anódico usado na monitorização dos catiões, em função do grau de cobertura electroactiva (Γ) dos filmes. (a) Filmes na presença de Ba^{2+} e Mg^{2+} e (b) filmes na presença de Li^+ e K^+ .

Os gráficos da Figura 5.11 mostram ainda uma diferença no perfil da intensidade de corrente máxima em função da espessura dos filmes. Para os catiões Li^+ e K^+ , Figura 5.11 b), ocorre uma resposta linear de intensidade de corrente em função da espessura dos filmes no intervalo de Γ estudado. No caso particular do catião K^+ , a sua baixa solubilidade em CH_3CN não permite contudo o uso de uma solução de KClO_4 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ para o estudo de filmes mais espessos e, como tal, não se apresentam resultados com $\Gamma > 75 \text{ mol cm}^{-2}$.

Os catiões Ba^{2+} e Mg^{2+} , Figura 5.11 a), apresentam uma variação de intensidade de corrente de pico linear com a espessura dos filmes até um valor de $\Gamma \sim 100 \text{ nmol cm}^{-2}$, a

partir destes valores a resposta deixa de ser linear observando-se uma intensidade de corrente menor que a tendência inicial.

A significativa alteração do comportamento electroquímico dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença dos cátions representativos estudados (Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+), sugere a entrada do cátão para o interior do filme e o seu alojamento nos locais receptores formados pela pseudo coroa. Como a condução electrónica nestes filmes está descrita como ocorrendo preferencialmente pelo sistema π deslocalizado fenil-O-Ni-O-fenil,^[102, 104] a alteração do comportamento electroquímico deverá estar intimamente relacionada com a alteração da densidade electrónica no fragmento de aldeído exercida pelo cátão alojado na pseudo coroa. O aparecimento de uma nova onda a potenciais superiores à maioria dos processos electroquímicos iniciais, mostra que no filme com cátions é mais difícil o processo de oxidação. Os resultados obtidos não sugerem qualquer relação com o tamanho dos iões.

5.2- INFLUÊNCIA DA PSEUDO COROA NO PROCESSO DE RECONHECIMENTO

Como já foi referido anteriormente, o complexo [Ni(3-MeOsaltMe)] com o local receptor pseudo coroa, apresenta propriedades de reconhecimento em solução. Na secção anterior verificou-se que interfaces modificadas com filmes baseados neste complexo apresentam igualmente propriedades de reconhecimento químico.

Neste estudo pretende-se confirmar o papel do local receptor existente no complexo, no processo de reconhecimento químico apresentado pelos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)]. Para tal prepararam-se filmes a partir do complexo [Ni(saltMe)] que possui uma estrutura química muito semelhante à do [Ni(3-MeOsaltMe)] mas sem o local receptor, Figura 5.12. A preparação e caracterização destes filmes poliméricos electroactivos encontra-se descrita na literatura.^[103, 104, 171]

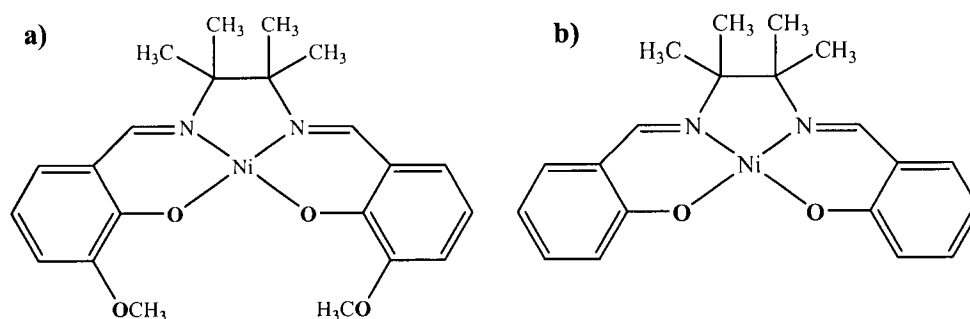


Figura 5.12: Estrutura química dos complexos [Ni(3-MeOsaltMe)] (a) e [Ni(saltMe)] (b).

Preparou-se um filme com 10 ciclos de varrimento de potencial num eléctrodo de Pt, a partir de uma solução 1 mmol dm^{-3} [Ni(saltMe)]/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , no intervalo de potencial 0,0 a 1,3 V e a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$. Transferiu-se o eléctrodo de Pt para uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN isenta de complexo e acondicionou-se o filme por varrimento de potencial a $0,10 \text{ V s}^{-1}$. Adicionou-se de seguida 1,0 mL de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ / $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN à solução de electrólito de suporte presente na célula electroquímica (4,0 mL) e registaram-se voltamogramas cíclicos na presença do catião Ba^{2+} adicionado.

Na Figura 5.13 a) apresentam-se os voltamogramas cíclicos do filme de poli[Ni(saltMe)] na ausência e na presença de $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Como se pode verificar, a resposta electroquímica registada na presença de uma grande quantidade de catião bário é qualitativamente semelhante à resposta do filme na ausência de bário. Não é portanto possível por voltametria cíclica, observar influência do catião Ba^{2+} em filmes poliméricos de poli[Ni(saltMe)].

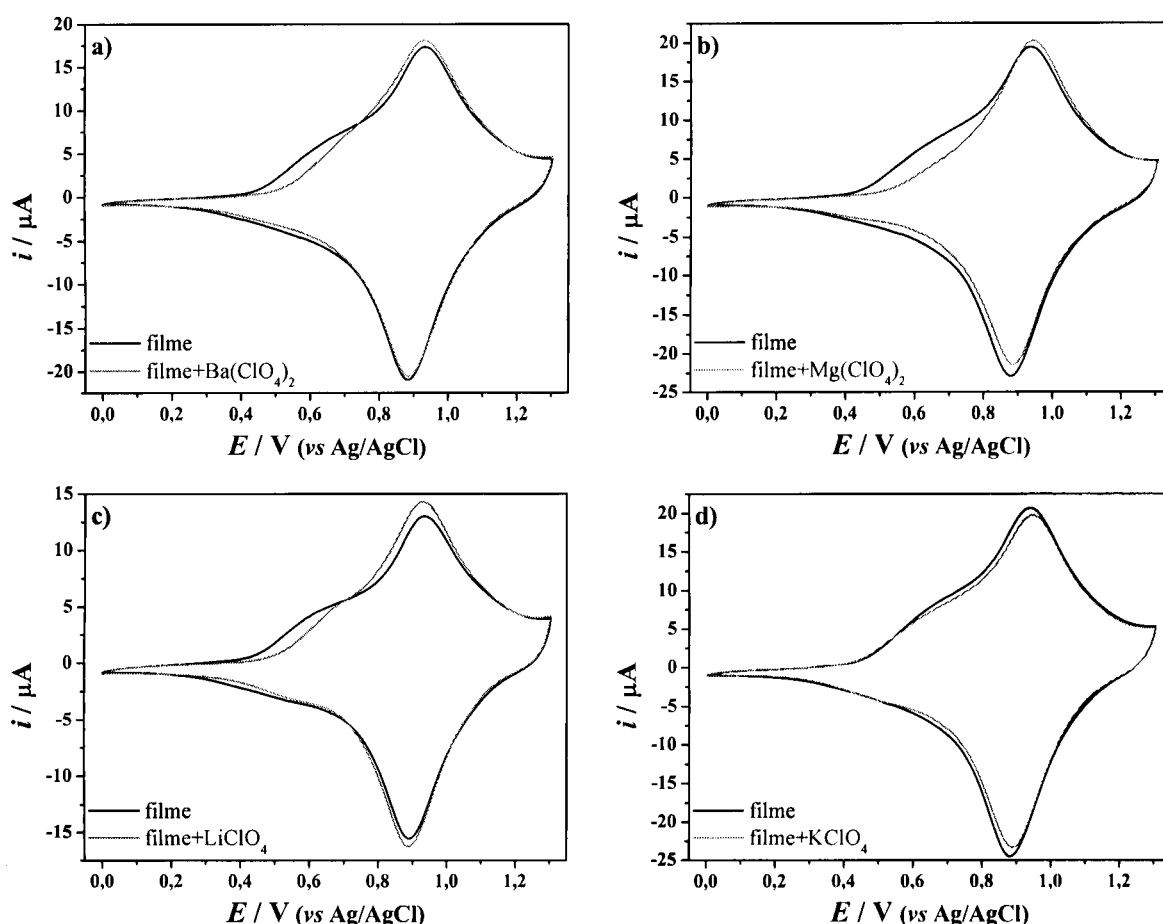


Figura 5.13: Voltamogramas cíclicos de filmes de poli[Ni(saltMe)] preparadas com 10 ciclos de varrimento de potencial, adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN na ausência e na presença de $0,020 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (a), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (b), LiClO_4 (c) e KClO_4 (d).

Realizaram-se experiências idênticas com $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, LiClO_4 e KClO_4 cujos voltamogramas cíclicos se apresentam na Figura 5.10 b), c) e d) respectivamente, para os filmes na ausência e na presença dos referidos cátions. Os voltamogramas cíclicos dos filmes na presença de cátions são semelhantes aos dos filmes na ausência de cátão, à semelhança do observado para o filme na presença de cátão bário.

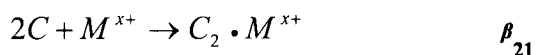
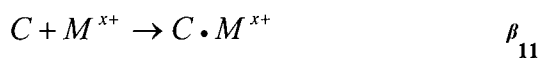
Estes resultados confirmam que o local receptor formado pelos 4 átomos de oxigénio existentes no complexo $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$ e, conseqüentemente no filme, assume um papel importante no processo de reconhecimento electroquímico de cátions representativos, já que, quando este local receptor não está presente, não se observam alterações significativas no comportamento electroquímico dos filmes poliméricos.

5.3- PREPARAÇÃO DAS INTERFACES MODIFICADAS COM $[\text{Ni}(\text{3-MEOSALTME})]$ NA PRESENÇA DE CÁTIONS

Como o complexo $[\text{Ni}(\text{3-MEOSALTME})]$ interacciona com os cátions em solução, pretende-se com este estudo averiguar se ocorre formação de um filme electroactivo quando o monómero se encontra complexado com os cátions, e estudar a influência dos diferentes cátions no filme formado, assim como a influência da concentração do cátão na deposição do filme.

A complexação dos cátions Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+ pelo complexo em solução já foi estudada por outros investigadores^[100, 101] por espectroscopia de ultravioleta-visível e os resultados apresentam-se de seguida para serem usados na interpretação dos resultados obtidos pelas interfaces sólidas.

Os estudos mostraram a existência dos seguintes equilíbrios em solução:



em que C corresponde ao complexo livre, M^{x+} corresponde ao cátão livre, $C \cdot M^{x+}$ corresponde à espécie complexo.cátão 1:1 e $C_2 \cdot M^{x+}$ corresponde à espécie complexo.cátão 2:1.

Na Tabela 5.1 apresentam-se os logaritmos das constantes de estabilidade em solução obtidas por ultravioleta-visível para os equilíbrios acima representados. Os valores das constantes de estabilidade para a espécie $C \cdot M^{x+}$ em solução mostram que, a espécie $C \cdot \text{Ba}^{2+}$ é a possui uma constante de estabilidade mais elevada e a espécie $C \cdot \text{K}^+$ é a que possui a constante de estabilidade mais baixa. As espécies $C \cdot \text{Mg}^{2+}$ e $C \cdot \text{Li}^+$ possuem

constantes de estabilidade muito próximas. No caso das espécies 2:1, são os complexos com cátions mais pequenos (Li^+ e Mg^{2+}) que apresentam os valores de constantes de estabilidade mais altos.

Tabela 5.1: Valores dos logaritmos das constantes de estabilidade globais β_{11} e β_{21} para o complexo [Ni(3-MeOsaltMe)] na presença dos cátions Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+ .

Complexo:Cátion	$\log \beta_{11}$	$\log \beta_{21}$
[Ni(3-MeOsaltMe)]:Li	$6,01 \pm 0,11$	$11,25 \pm 0,21$
[Ni(3-MeOsaltMe)]:K	$5,39 \pm 0,12$	$8,91 \pm 0,12$
[Ni(3-MeOsaltMe)]:Mg	$5,93 \pm 0,06$	$11,12 \pm 0,16$
[Ni(3-MeOsaltMe)]:Ba	$6,20 \pm 0,17$	$10,95 \pm 0,16$

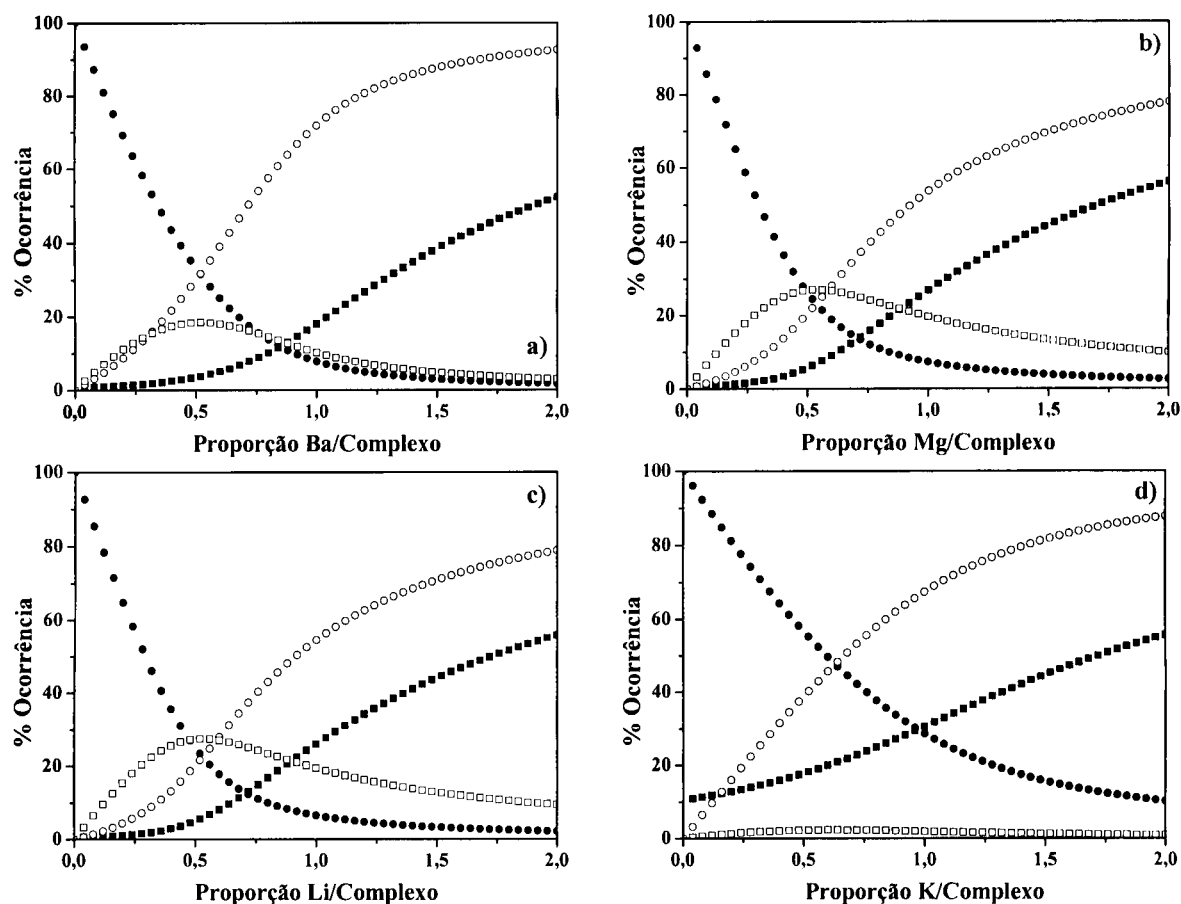


Figura 5.14: Representação da % de ocorrência das espécies em solução para o complexo [Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (a), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (b), LiClO_4 (c) e KClO_4 (d). (●) C livre, (○) $C.M^{2+}$, (□) $C_2.M^{2+}$ e (■) M^{2+} livre.

A partir dos valores das constantes de estabilidade foram feitos os diagramas de distribuição para as diferentes espécies em solução para cada um dos cátions em solução,

que se apresentam na Figura 5.14 para as condições experimentais usadas nos ensaios de espectroscopia de Uv-Vis. Verifica-se para todos os casos que, quando em solução existe uma proporção M^{x+} /complexo inferior a 0,5 a espécie predominante é sempre o C livre e que para uma proporção M^{x+} /complexo superior a 0,5, a espécie predominante em solução é sempre CM^{x+} . A espécie C_2M^{x+} apresenta para todos os casos uma ocorrência mais baixa comparada com as restantes espécies, com um máximo de 20 a 30 % quando em solução existe uma proporção M^{x+} /complexo de 0,5. A solução de complexo com cátion potássio é uma exceção e apresenta uma percentagem desprezável para a espécie C_2K^+ .

5.3.2- Influência dos Cátions na Preparação da Interface de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)]

Prepararam-se soluções de complexo $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ na presença dos diferentes cátions (Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+) na proporção cátion:complexo de 5:1. De seguida efectuou-se o varrimento potenciodinâmico das soluções $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{MClO}_4/1 \text{ mmol dm}^{-3}$ complexo/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{TBAP/CH}_3\text{CN}$ com um ciclo, a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e obtiveram-se os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 5.15. A partir dos diagramas de distribuição apresentados na Figura 5.14 verifica-se que para esta proporção cátion:complexo, as espécies predominantes em solução são CM^{x+} (~90%) e M^{x+} livre (~50%).

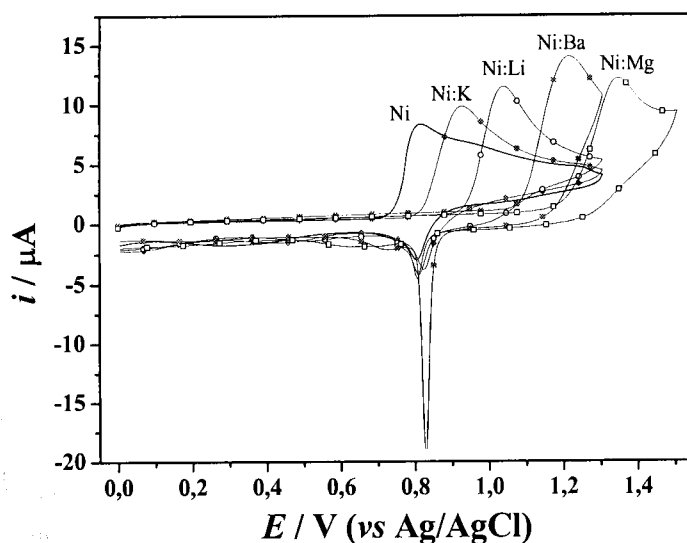


Figura 5.15: Voltamogramas cíclicos relativos ao varrimento potenciodinâmico com 1 ciclo a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ de uma solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{MClO}_4/1 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{TBAP/CH}_3\text{CN}$ em que $M = \text{Ba}^{2+}$, Mg^{2+} , Li^+ ou K^+ , no intervalo de potencial 0,0 a 1,3 V ou 0,0 a 1,5 V no caso particular do complexo na presença de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

Os voltamogramas cíclicos obtidos com um ciclo de varrimento de potencial de soluções de complexo na presença de excesso de catião são diferentes do voltamograma cíclico do complexo na ausência de catiões. Observa-se essencialmente um deslocamento no potencial de pico anódico para potenciais mais positivos: $E_{pa}(\text{Ni}) = 0,82 \text{ V}$, $E_{pa}(\text{Ni}:\text{K}^+) = 0,93 \text{ V}$, $E_{pa}(\text{Ni}:\text{Li}^+) = 1,04 \text{ V}$, $E_{pa}(\text{Ni}:\text{Ba}^{2+}) = 1,22 \text{ V}$ e $E_{pa}(\text{Ni}:\text{Mg}^{2+}) = 1,35 \text{ V}$. No caso particular do catião Mg^{2+} , foi necessário alterar o intervalo de potencial para se conseguir observar o processo anódico no voltamograma cíclico. Na parte catódica não se observam alterações significativas, à excepção do complexo na presença de catião Ba^{2+} que apresenta uma intensidade de corrente do pico catódico a $E_{pc} = 0,83 \text{ V}$ muito superior à observada para as restantes soluções de complexo na presença dos catiões Mg^{2+} , Li^+ e K^+ . O processo catódico que para a solução de complexo surge a $E_{pc} = 0,29 \text{ V}$, também apresenta deslocamentos para potenciais mais positivos para as soluções de complexo na presença de catiões: $E_{pc}(\text{Ni}:\text{K}^+) = 0,44 \text{ V}$, $E_{pc}(\text{Ni}:\text{Li}^+) = 0,51 \text{ V}$, $E_{pc}(\text{Ni}:\text{Mg}^{2+}) = 0,65 \text{ V}$ e $E_{pc}(\text{Ni}:\text{Ba}^{2+}) = 0,72 \text{ V}$.

Os valores de potencial de pico dos processos anódicos e catódicos observados nos voltamogramas cíclicos de soluções de $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ na ausência e na presença de catiões representativos na proporção complexo:catião de 1:5 apresentam-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Potencial de pico dos processos observados nos voltamogramas cíclicos adquiridos com um ciclo de varrimento de potencial a soluções de $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ na ausência e na presença de MClO_4 ($\text{M} = \text{Ba}^{2+}$, Mg^{2+} , Li^+ e K^+) na proporção complexo:catião de 1:5.

	E_{pa}/V	E_{pc}/V	E_{pcII}/V
$[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$	0,815	0,805	0,285
$[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})] + \text{Ba}^{2+}$	1,215	0,830	0,720
$[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})] + \text{Mg}^{2+}$	1,350	0,805	0,645
$[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})] + \text{Li}^+$	1,035	0,810	0,510
$[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})] + \text{K}^+$	0,925	0,820	0,440

Após o varrimento potenciodinâmico das diversas soluções de complexo na presença de catiões, transferiu-se o eléctrodo de Pt para uma solução $5,0 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ MClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ em que $\text{M} = \text{Ba}^{2+}$, Mg^{2+} , Li^+ ou K^+ e registaram-se os voltamogramas cíclicos a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$, Figura 5.16. A existência de processos faradaicos evidencia a presença de um filme electroactivo à superfície dos eléctrodos de Pt, tal como se tinha observado anteriormente para soluções de

complexo na ausência de cátions. A resposta electroquímica observada nos diferentes eléctrodos preparados na presença de diferentes cátions, é distinta para cada um dos cátions e os valores de potenciais de pico dos processos observados nos voltamogramas cíclicos apresentam-se na Tabela 5.3. Verifica-se também que os filmes preparados a partir de soluções de $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$ na presença dos cátions alcalino-terrosos apresentam um menor número de processos electroquímicos quando comparados com os filmes preparados a partir de uma solução de $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$ na ausência de cátions.

Tabela 5.3: Potencial de pico dos processos electroquímicos observados nos filmes de poli $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$ preparados na presença de MClO_4 ($\text{M} = \text{Ba}^{2+}$, Mg^{2+} , Li^+ e K^+) na proporção complexo:cátion de 1:5.

	E_{pal}/V	E_{paiI}/V	$E_{\text{paiII}}/\text{V}$	$E_{\text{paiIV}}/\text{V}$	E_{pci}/V	E_{pciI}/V	$E_{\text{pciII}}/\text{V}$	$E_{\text{pciIV}}/\text{V}$
Filme	0,150	0,400	0,811	1,020	0,132	0,250	0,796	0,900
Filme + Ba^{2+}	-	-	0,903	-	-	0,725	0,845	-
Filme + Mg^{2+}	-	0,740	0,918	-	-	0,600	0,791	-
Filme + Li^+	-	0,679	0,796	0,980	-	0,498	0,806	-
Filme + K^+	-	0,620	0,811	1,00	0,260	0,470	0,811	0,960

O voltamograma cíclico do filme preparado e caracterizado na presença de cátion Ba^{2+} , Figura 5.16 a), distingue-se dos restantes por apresentar uma grande intensidade de corrente do principal processo electroquímico quando comparado com os valores de intensidade de corrente dos restantes voltamogramas cíclicos relativos a filmes preparados na presença dos restantes cátions (Mg^{2+} , Li^+ e K^+), Figura 5.16 b).

À semelhança do observado anteriormente nas adições efectuadas aos filmes de poli $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$, o cátion Ba^{2+} também nesta situação é o que introduz maiores alterações na resposta voltamétrica das interfaces preparadas na presença de cátion.

Comparativamente com os filmes preparados na ausência de cátions, os voltamogramas cíclicos relativos aos filmes preparados na presença de cátions apresentam as características dos voltamogramas cíclicos resultantes das adições: existência do pico mais intenso a $E_{\text{pa}} \sim 0,9 \text{ V}$ para os cátions alcalino-terrosos e inexistência dos restantes picos anódicos característicos do filme na ausência de cátions. No caso dos cátions alcalinos não ocorrem alterações tão significativas, destacando-se apenas o deslocamento dos processos anódicos para potenciais mais positivos, tal como se pode constatar na Figura 5.16.

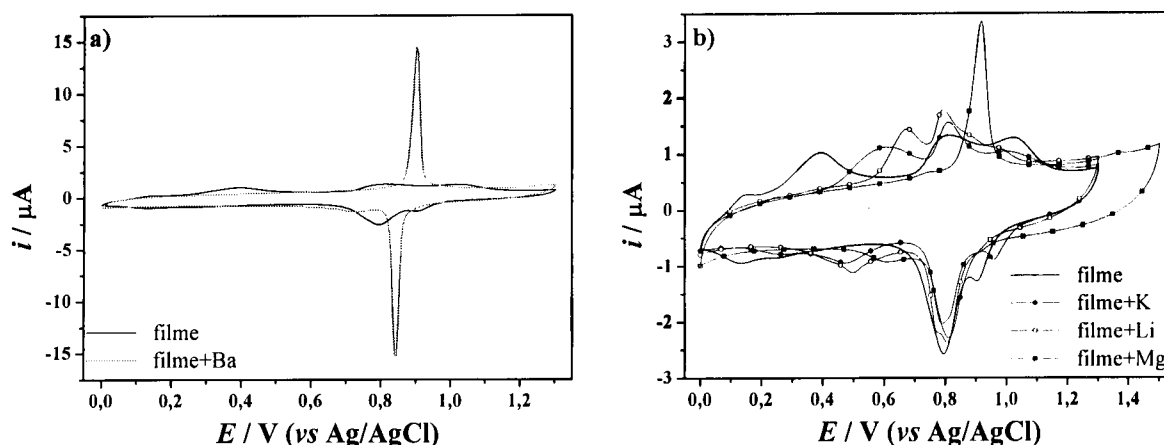


Figura 5.16: Voltamogramas cíclicos dos eléctrodos resultantes do varrimento de soluções de complexo na presença de catião, Figura 5.13, adquiridos a uma velocidade de varrimento de $0,1 \text{ V s}^{-1}$ em soluções $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ MClO}_4 / 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP} / \text{CH}_3\text{CN}$ e no mesmo intervalo de potencial.

Determinaram-se também os valores do número de oxidação, n , através do modelo descrito o Capítulo 2 para os filmes preparados com um ciclo de varrimento de potencial na presença dos catiões Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ ou K^+ na proporção complexo:catião de 1:5, e os resultados apresentam-se na Tabela 5.4.

Os filmes preparados na presença de catiões Li^+ ou Mg^{2+} apresentam um valor de n inferior ao do filme na ausência de catiões e semelhantes entre si, $n \sim 0,20$, os filmes preparados e caracterizados na presença do catião K^+ apresentam um valor de n muito semelhante ao do filme original, $n = 0,27$ e os filmes preparados na presença de Ba^{2+} possuem um valor de n ligeiramente superior, $n = 0,37$. Estes valores mostram que o catião bário é o que origina uma maior alteração do processo electroquímico do filme polimérico depositado na superfície.

Tabela 5.4: Grau de oxidação dos filmes poliméricos preparados e caracterizados na presença de catiões alcalinos (Li^+ e K^+) e alcalino-terrosos (Ba^{2+} e Mg^{2+}) na proporção Ni:M 1:5.

Filme	$\frac{Q_{pol}}{Q_{filme}}$	n	σ_n
poli[Ni(3-MeOsaltMe)]	8,58	0,264	0,004
poli[Ni(3-MeOsaltMe)].K	8,86	0,27	0,09
poli[Ni(3-MeOsaltMe)].Li	10,33	0,214	0,007
poli[Ni(3-MeOsaltMe)].Mg	11,43	0,192	0,008
poli[Ni(3-MeOsaltMe)].Ba	6,37	0,37	0,02

5.3.3- Influência da Concentração de Cátions M^{2+} na Deposição dos Filmes

Nesta secção utilizaram-se apenas os cátions M^{2+} (Ba^{2+} e Mg^{2+}) para averiguar a influência da concentração do cátion durante a preparação das interfaces modificadas na presença de cátions.

Assim prepararam-se soluções de complexo de Ni(II) com diferentes concentrações de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ em solução, nomeadamente nas proporções complexo:Ba de 1:0,03, 1:0,06, 1:0,6, 1:1 e 1:5 e efectuou-se o varrimento potenciodinâmico com 20 ciclos num eléctrodo de Pt. Na Figura 5.17 apresentam-se os voltamogramas cíclicos registados para os casos de, defeito de bário em solução (proporção complexo:cátion de 1:0,06) e excesso de bário em solução (proporção complexo:cátion de 1:5). Segundo os diagramas de distribuição para o complexo na presença de bário, a espécie predominante em solução para a proporção complexo:bário de 1:0,06 é o complexo livre e a espécie predominante para a proporção complexo:bário 1:5 é a espécie $C.\text{Ba}^{2+}$.

Observa-se um comportamento electroquímico muito diferente ao longo dos ciclos de varrimento de potencial para as duas soluções de complexo contendo excesso ou defeito de cátion Ba^{2+} . Os voltamogramas cíclicos da solução de complexo com defeito de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, na proporção complexo:cátion de 1:0,06, apresentam um aumento de intensidade de corrente ao longo dos vinte ciclos de varrimento de potencial com vários processos electroquímicos em quase todo o intervalo de potencial estudado, muito semelhante ao que acontece durante o varrimento de uma solução de complexo na ausência de cátions, Figura 5.17 a).

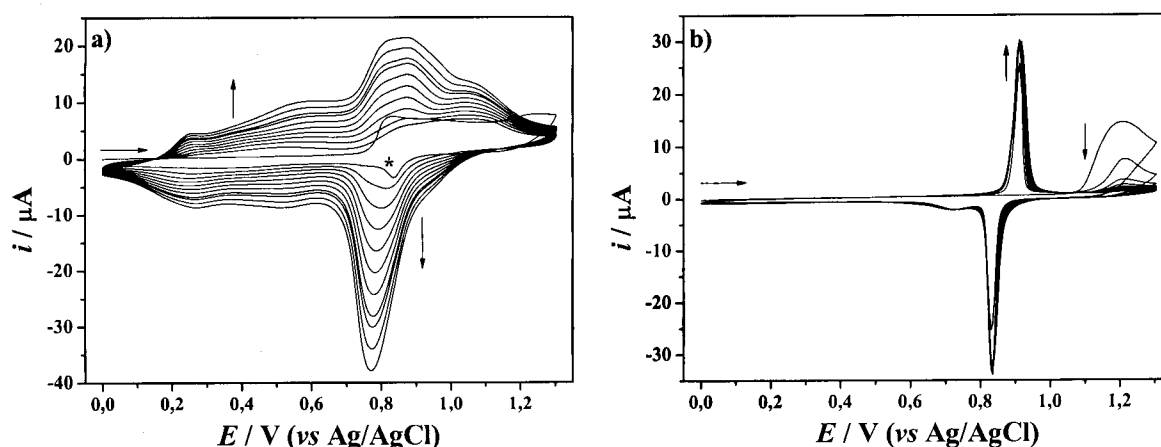


Figura 5.17: Voltamogramas cíclicos relativos ao varrimento potenciodinâmico com vinte ciclos de uma solução $0,06 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ complexo}/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP}/\text{CH}_3\text{CN}$ (a) e $5,0 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ complexo}/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP}/\text{CH}_3\text{CN}$ (b) adquiridos a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e no intervalo de potencial 0,0 a 1,3 V. * Primeiro ciclo de varrimento de potencial.

Os voltamogramas cíclicos obtidos com a solução de complexo com excesso de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, na proporção complexo:cátion de 1:5 são completamente diferentes, quase não ocorre aumento de intensidade de corrente ao longo dos vinte ciclos de varrimento de potencial e os processos electroquímicos situam-se numa zona muito restrita de potencial, entre os 600 mV e os 900 mV. Como foi referido anteriormente para estas proporções complexo:cátion existem diferentes espécies em solução: a espécie C.Ba^{2+} que existe em solução quando há excesso de cátion origina um processo de deposição do filme polimérico distinto do processo observado para a espécie complexo livre.

Na Figura 5.18 apresentam-se os voltamogramas cíclicos do 1º e 20º ciclo de varrimento de potencial de soluções de complexo na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ nas proporções complexo:Ba de 1:0,06; 1:0,6 e 1:5.

Nos voltamogramas cíclicos relativos ao 1º ciclo de varrimento de potencial, Figura 5.18 a), observa-se um deslocamento do potencial de pico anódico para potenciais mais positivos com o aumento da concentração de bário em solução: $E_{pa} = 0,83$ V para a razão 1:0,06 e $E_{pa} = 1,21$ V para a razão 1:0,6 e 1:5. Na parte catódica, observa-se essencialmente um deslocamento para potenciais mais positivos com o aumento da concentração de bário em solução de $E_{pc} = 0,31$ V (razão 1:0,06) para $E_{pc} = 0,64$ V e $E_{pc} = 0,72$ V, para as razões 1:0,6 e 1:5 respectivamente, e ainda um aumento de intensidade de corrente do pico catódico a $E_{pc} = 0,83$ V, que é mais significativo quando o bário se encontra em excesso em solução (na razão 1:5).

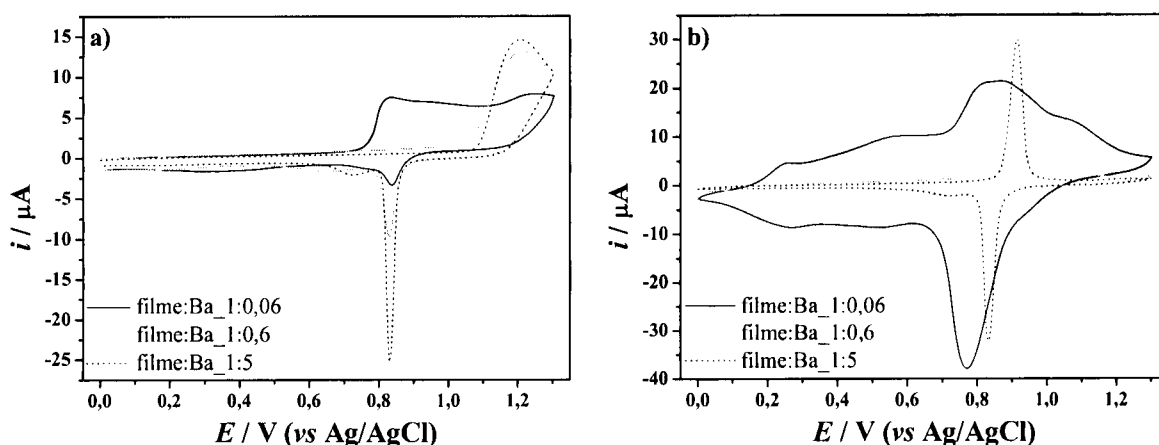


Figura 5.18: Voltamogramas cíclicos do 1º (a) e 20º ciclo de varrimento de potencial (b) obtidos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e no intervalo de potencial 0,0 a 1,3 V de soluções 1 mmol dm^{-3} $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ nas proporções complexo:bário de 1:0,06; 1:0,6 e 1:5.

Os voltamogramas cíclicos relativos ao 20º ciclo de varrimento de potencial, Figura 5.18 b), apresentam uma grande diferença para as diferentes soluções, quer em termos de

áreas anódica e catódica, quer no número de processos electroquímicos observados. A solução de complexo com maior concentração de bário apresenta uma área anódica muito inferior, assim como um menor número de processos electroquímicos.

Para avaliar a quantidade de filme electroactivo à superfície do eléctrodo de Pt após os vinte ciclos de varrimento de potencial, transferiu-se o eléctrodo para uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN isenta de catião e efectuou-se o varrimento potenciodinâmico com dez ciclos a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e no intervalo de potencial $0,0$ a $1,3 \text{ V}$. Na Figura 5.19 apresentam-se os voltamogramas cíclicos correspondentes aos eléctrodos da Figura 5.17 relativos de soluções de $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$ na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ na proporção 1:0,06, Figura 5.19 a) e na proporção 1:5, Figura 5.19 b).

Ao longo dos ciclos de varrimento de potencial verifica-se em ambos os casos uma diminuição contínua de intensidade de corrente do pico anódico a $E_{\text{pa}} \sim 0,9 \text{ V}$, que é o pico usada como sonda do catião Ba^{2+} no filme. Após 10 ciclos de varrimento de potencial obtém-se um voltamograma cíclico idêntico ao do filme na ausência de catião. Este resultado sugere que o catião Ba^{2+} presente na solução de complexo aquando da sua electropolimerização fica no interior do filme durante o processo de deposição, mesmo quando se encontra em defeito em solução. Contudo durante o varrimento de potencial do filme numa solução de electrólito de suporte isenta de catião, o bário sai irreversivelmente do filme originando uma resposta electroquímica típica das interfaces preparadas na ausência de catiões.

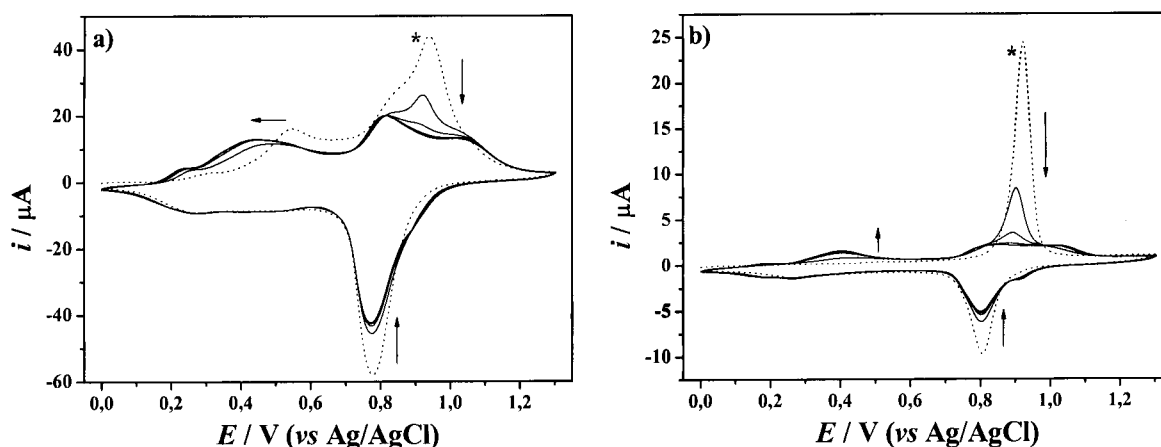


Figura 5.19: Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN das interfaces modificadas por varrimento de potencial de soluções de complexo com diferentes concentrações de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$: (a) $0,06 \text{ mmol dm}^{-3}$ e (b) $5,0 \text{ mmol dm}^{-3}$. * Primeiro ciclo de varrimento de potencial.

Na Figura 5.20 a) apresentam-se os voltamogramas cíclicos resultantes do varrimento potenciodinâmico em electrólito de suporte das interfaces modificadas na

presença de bário em diferentes proporções e na Figura 5.20 b) os valores da carga anódica apresentada pelos filmes. Observa-se uma grande diferença na carga anódica envolvida no processo electroquímico dos filmes preparados com defeito em bário, até proporção de 1:0,06, comparativamente à dos filmes preparados na presença de bário, a partir de uma proporção de 1:0,6 até 1:5; ocorre uma diminuição na carga anódica de 75 % para a razão Ni:Ba 1:0,6 e de 90 % para a razões Ni:Ba superiores.

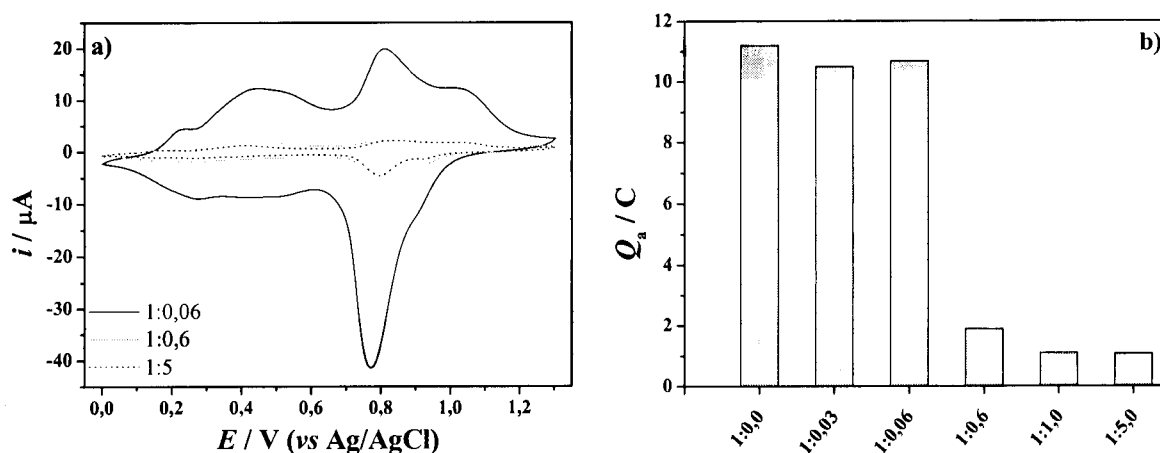


Figura 5.20: (a) Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN de filmes poliméricos preparados com vinte ciclos de varrimento de potencial na presença de diferentes concentrações de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; $0,06 \text{ mmol dm}^{-3}$; $0,6 \text{ mmol dm}^{-3}$ e 5 mmol dm^{-3} . (b) Carga anódica dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 5.20 a).

A diminuição da área anódica observada com o aumento da concentração de bário em solução sugere que ocorre uma menor deposição de filme no eléctrodo de Pt ou seja, há um menor número de centros electroactivos depositados. A concentração crítica a partir da qual ocorre uma menor deposição é quando existe em solução uma proporção complexo:bário de 1:0,6 que, de acordo com o diagrama de distribuição apresentado na Figura 5.14 a), corresponde à alteração das espécies predominantes em solução (de C livre para $C\cdot\text{Ba}^{2+}$). Assim, estes resultados sugerem que a espécie $C\cdot\text{Ba}^{2+}$ em solução também origina filmes electroactivos, mas com uma menor eficiência de polimerização.

Efectuou-se ainda a preparação de filmes a partir de soluções de complexo na presença de cátions alcalino-terrosos (Ba^{2+} e Mg^{2+}) nas proporções complexo:cátion de 1:0,8 e 1:5 com diferente número de ciclos de varrimento de potencial (1, 3, 5 10, 15, 20 e 50 ciclos) e registaram-se de seguida os voltamogramas cíclicos dos filmes preparados, em solução de electrólito de suporte isenta de cátion M^{2+} .

Na Figura 5.21 apresenta-se a carga anódica associada aos filmes poliméricos preparados na presença de bário nas proporções complexo:bário de 1:0,8 e de 1:5, em

função do número de ciclos de varrimento de potencial usado, assim como a carga anódica de filmes resultantes da deposição na ausência de catião.

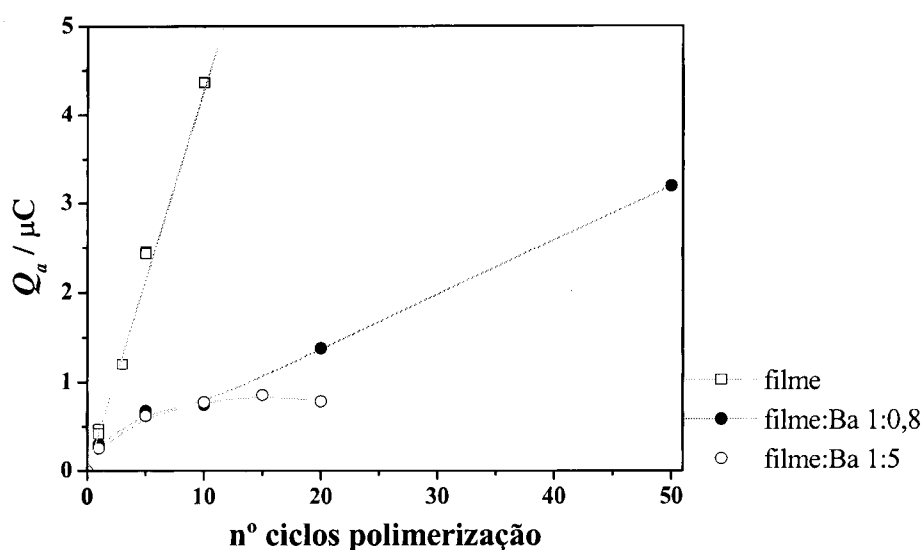


Figura 5.21: Carga anódica de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparados e caracterizados na ausência e na presença de $0,8 \text{ mmol dm}^{-3}$ ou 5 mmol dm^{-3} de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, em função do número de ciclos de varrimento de potencial usados na polimerização.

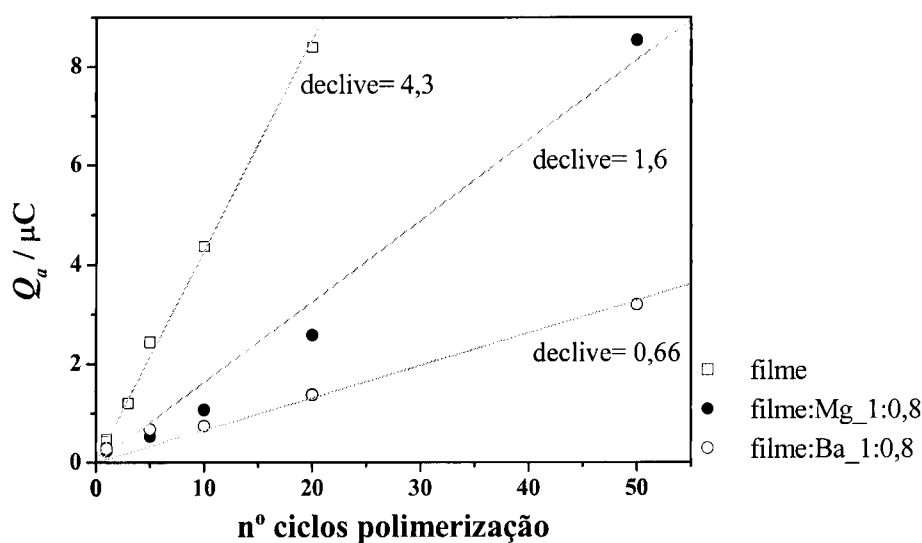


Figura 5.22: Carga anódica de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparados e caracterizados na ausência e na presença de $0,8 \text{ mmol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou de $0,8 \text{ mmol dm}^{-3}$ de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, em função do número de ciclos de varrimento de potencial usados na polimerização.

A análise da Figura 5.21 permite verificar que ocorre uma diminuição da carga anódica para os filmes preparados na presença de bário e que, quando o catião bário se encontra em excesso em solução (na proporção complexo:catião de 1:5) deixa de haver aumento da carga anódica para filmes preparados com mais de 10 ciclos de varrimento de

potencial. Estes resultados sugerem que o bário induz uma diminuição na eficiência de polimerização que é mais significativa quando se encontra em excesso em solução.

Na Figura 5.22 apresentam-se os resultados obtidos para filmes preparados na presença dos catiões bário ou magnésio em defeito na solução de complexo, assim como os resultados apresentados pelos filmes preparados na ausência de catiões. Todos os filmes preparados na presença dos catiões bário ou magnésio apresentam uma carga anódica inferior à dos filmes preparados na ausência de catiões e como tal apresentam uma menor eficiência de polimerização, que é mais acentuada no caso dos filmes resultantes do complexo com catião bário em solução.

5.4- REMOÇÃO DOS CATIÕES DOS FILMES POLIMÉRICOS

Na secção anterior verificou-se que os filmes preparados na presença de bário, quando submetidos a vários ciclos de varrimento de potencial em electrólito de suporte na ausência de catiões, originavam voltamogramas cíclicos semelhantes aos dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de catiões. Esta observação sugere que durante o varrimento de potencial em electrólito de suporte, o bário adsorvido no filme deverá sair irreversivelmente para a solução. Nesta secção pretende-se avaliar se este comportamento se verifica para os restantes catiões presentes no filme e quais os efeitos que isso provoca na actividade electroquímica dos filmes poliméricos.

Na Figura 5.23 apresentam-se os voltamogramas cíclicos de diversos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] que estiveram previamente mergulhados em soluções contendo os catiões Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ ou K^+ (cuja concentração em solução se apresentam na legenda da figura). Os voltamogramas cíclicos foram adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$.

Observa-se em todos os casos uma diminuição de intensidade de corrente do pico anódico usado como sonda do catião (que acaba por estabilizar ao fim de alguns ciclos) e uma alteração do perfil do voltamograma cíclico. Este resultado sugere, tal como no caso do Ba^{2+} , que os filmes com outros catiões apresentam reversibilidade do comportamento electroquímico induzido pelos catiões, por varrimento em solução de electrólito de suporte.

Para avaliar as alterações introduzidas no voltamograma cíclico após o varrimento em solução de electrólito de suporte, apresentam-se na Figura 5.24 os voltamogramas cíclicos das diferentes interfaces apresentadas na Figura 5.23 antes da adição de catião, na

presença de catião e após remoção do catião por varrimento em solução de electrólito de suporte.

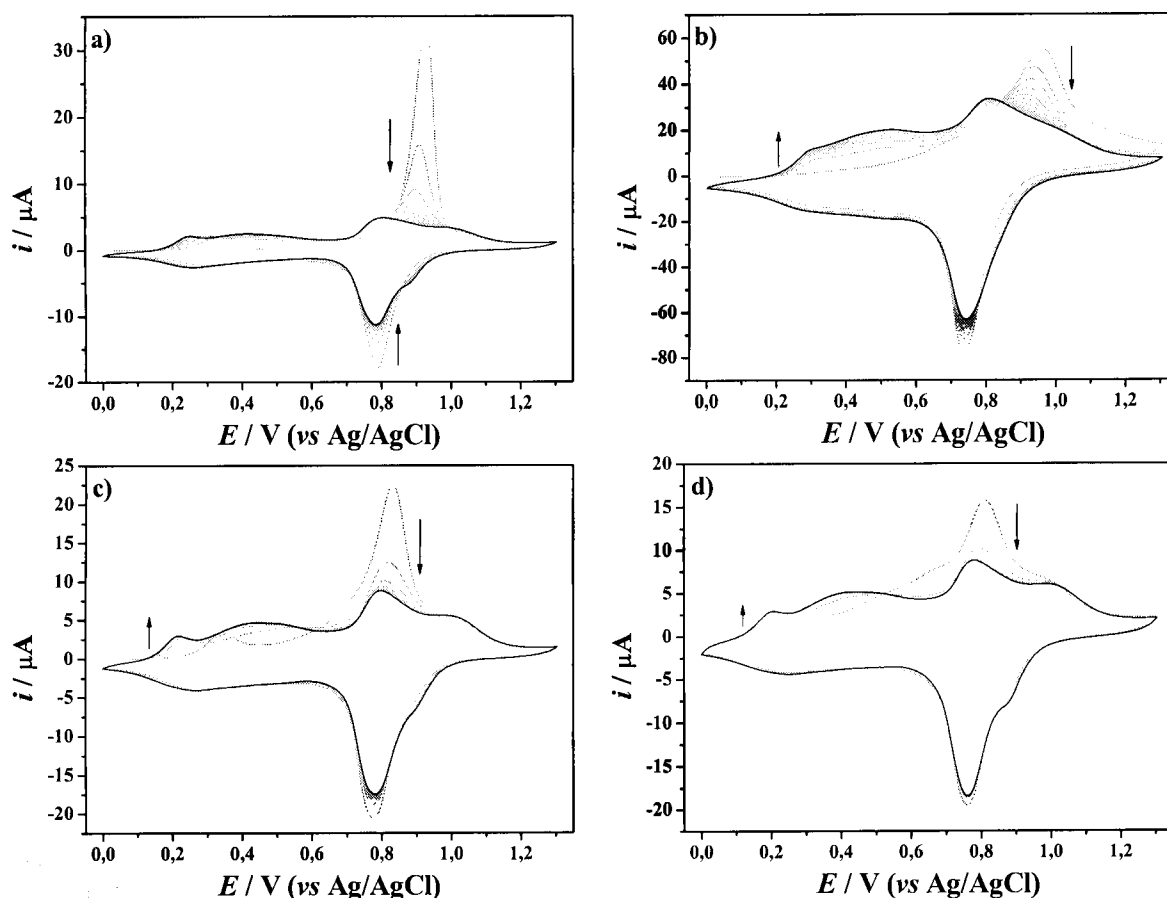


Figura 5.23: Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsalTMe)] com diferentes espessuras que estiveram previamente na presença dos diferentes catiões; (a) $0,35 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($\Gamma = 33 \text{ nmol cm}^{-2}$), (b) $6,98 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ($\Gamma = 197 \text{ nmol cm}^{-2}$), (c) $0,30 \text{ mmol dm}^{-3}$ LiClO_4 ($\Gamma = 48 \text{ nmol cm}^{-2}$) e (d) $0,13 \text{ mmol dm}^{-3}$ KClO_4 ($\Gamma = 46 \text{ nmol cm}^{-2}$).

Observa-se para todos os casos uma perda de electroactividade, entre 15 a 30%, após remoção do catião no filme. Estes resultados mostram que é possível obter a resposta electroquímica do filme inicial na ausência de catiões por varrimento em electrólito de suporte, para todos os catiões estudados. Em alguns casos foram adicionados novamente catiões a estes filmes tendo-se verificado o mesmo comportamento. No entanto, a perda de electroactividade observada anteriormente não ocorre nas reutilizações seguintes.

Os estudos sucessivos de reutilização mostram que o reconhecimento dos catiões é reversível, observando-se a interface com as propriedades originais por varrimento potenciodinâmico em electrólito de suporte. Trata-se assim de um factor muito importante para aplicação das interfaces modificadas com filmes poliméricos como sensores químicos.

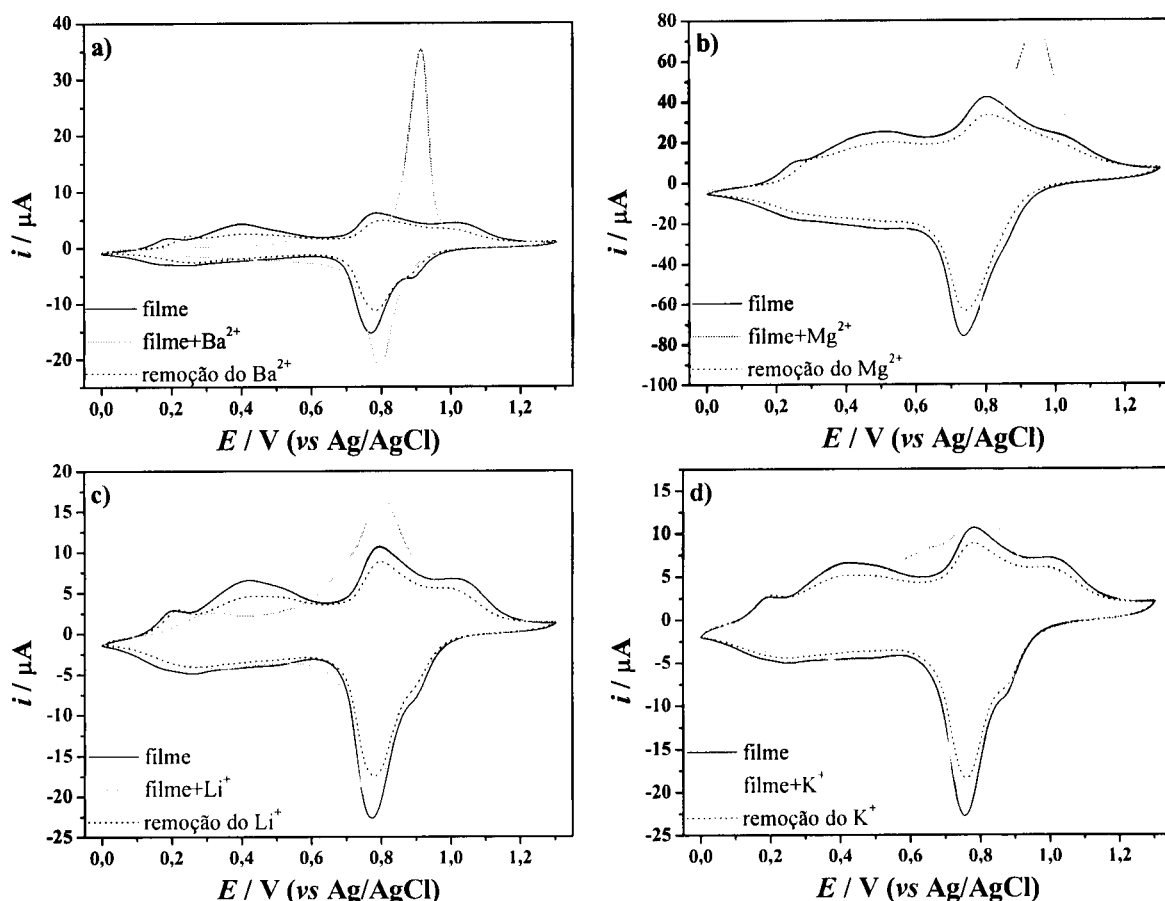


Figura 5.24: Voltamogramas cíclicos das interfaces modificadas apresentadas na Figura 5.23, adquiridos na ausência de cátions metálicos, na presença de cátions metálicos e após remoção dos cátions por varrimento em solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN .

5.5- ESTUDOS A POTENCIAL CONSTANTE NA PRESENÇA DE CÂTIÕES

Uma vez que os resultados anteriores mostraram que os filmes respondem à presença de cátions por complexação nos locais receptores e por outro lado que estes podem ser removidos do filme por varrimento de potencial, pretende-se agora averiguar por voltametria cíclica o papel destes cátions durante o processo de oxidação-redução dos filmes poliméricos. Para esse efeito planearam-se um conjunto de experiências que se descrevem de seguida.

Após a modificação da interface com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com 10 ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 56 \text{ nmol cm}^{-2}$) a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e acondicionamento em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , adicionou-se $500 \mu\text{L}$ de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e efectuaram-se vários ciclos de varrimento de potencial a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ até à obtenção de uma resposta electroquímica estável.

Na Figura 5.25 a) apresentam-se os voltamogramas cíclicos da interface modificada após acondicionamento em electrólito de suporte e após a adição de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

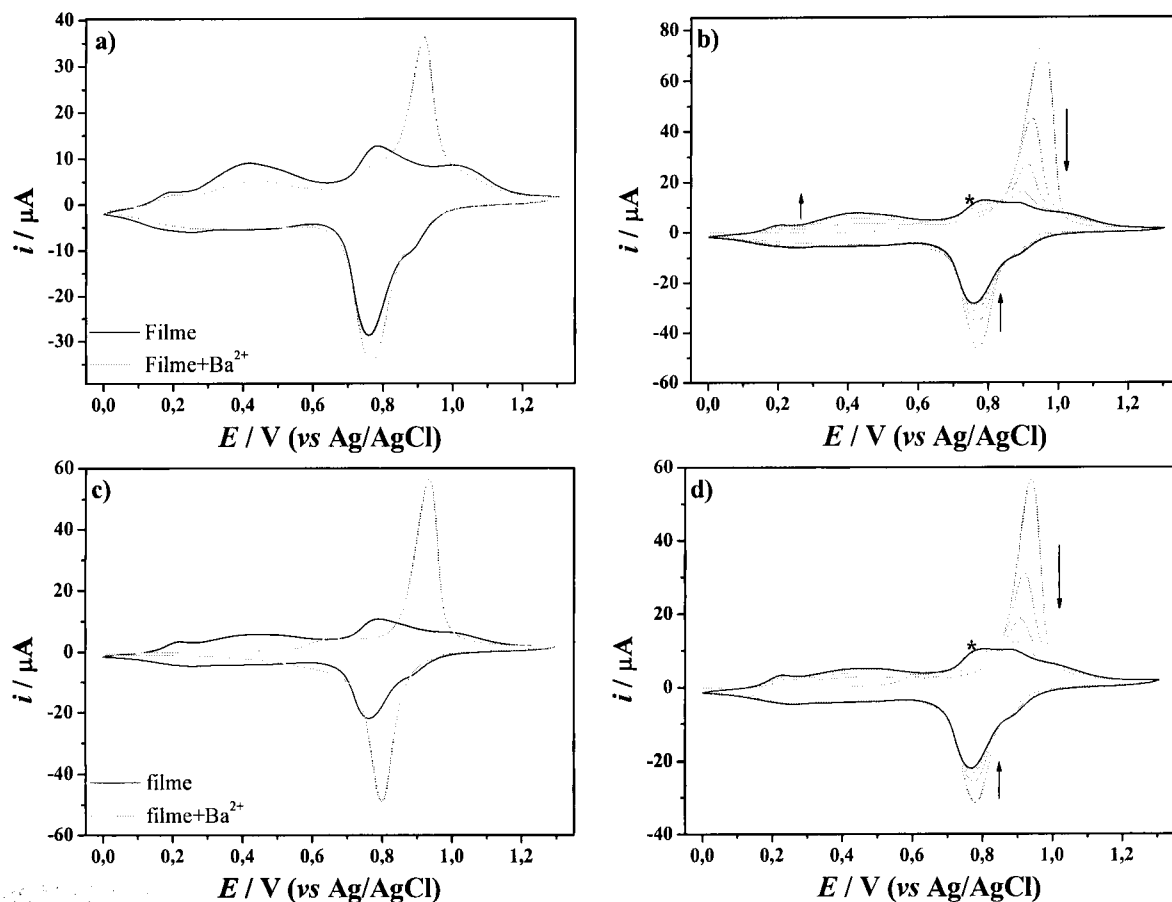


Figura 5.25: Voltamogramas cíclicos adquiridos a uma interface modificada com $\text{poly}[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$, $\Gamma = 56 \text{ nmol cm}^{-2}$, na ausência e na presença de $0,28 \text{ mmol dm}^{-3}$ (a) e $2,4 \text{ mmol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (c). Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN após acondicionamento na presença de catião bário durante 300 s a $0,0 \text{ V}$ (b) e $0,6 \text{ V}$ (d). * Último voltamograma cíclico registado.

Posteriormente, manteve-se o filme a $0,0 \text{ V}$ durante 300 s mergulhado na solução de electrólito de suporte na presença de catião Ba^{2+} adicionado. Depois, lavou-se bem o filme com CH_3CN e registaram-se voltamogramas cíclicos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN isenta de catião, Figura 5.25 b). Os voltamogramas cíclicos registados apresentam ao longo dos primeiros ciclos de varrimento de potencial o pico sonda da presença de catião bário no filme, $E_{\text{pa}} = 0,92 \text{ V}$, que vai diminuindo de intensidade de corrente acabando por desaparecer ao fim de 10 ciclos de varrimento de potencial. No final obteve-se um voltamograma cíclico semelhante ao do filme inicial na ausência de catião, Figura 5.25 b). Estes resultados mostram que a $0,0 \text{ V}$ o catião bário permanece no interior do filme, saindo apenas por varrimento electroquímico em solução isenta de bário.

Ao mesmo filme voltou a adicionar-se $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ e registou-se o voltamograma cíclico na presença do catião Ba^{2+} em solução, Figura 5.25 c). Acondicionou-se o filme a 0,10 V durante 300 s na solução contendo bário, depois lavou-se bem com CH_3CN e registaram-se voltamogramas cíclicos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN isenta de catião. Este procedimento foi repetido consecutivamente ao mesmo filme em intervalos de acondicionamento de 0,10 V. Na Figura 5.25 c) apresenta-se a título exemplificativo os voltamogramas cíclicos correspondentes ao varrimento do filme em electrólito de suporte após acondicionamento a 0,60 V na presença de Ba^{2+} . Estes voltamogramas cíclicos são idênticos aos da Figura 5.25 b) e apresentam inicialmente o pico sonda da presença de bário no filme ($E_{\text{pa}} = 0,92 \text{ V}$) que vai diminuindo de intensidade de corrente ao longo dos ciclos até deixar de se observar, obtendo-se no final um voltamograma cíclico típico do filme na ausência de catiões. Este comportamento foi observado ao longo dos potenciais de acondicionamento efectuados em intervalos de 0,10 V até ao potencial $E = 0,80 \text{ V}$ e como tal é possível afirmar que até 0,80 V o catião permanece no interior do filme saindo apenas por varrimento electroquímico em solução de electrólito de suporte.

Após o acondicionamento durante 300 s a $E = 0,90 \text{ V}$ na presença de Ba^{2+} , os voltamogramas cíclicos registados em solução de electrólito de suporte não apresentam o pico sonda de Ba^{2+} a $E_{\text{pa}} = 0,92 \text{ V}$ como se havia verificado anteriormente, Figura 5.26 b). Os voltamogramas cíclicos possuem neste caso uma forma semelhante à do voltamograma do filme na ausência de bário desde o início do varrimento. Esta situação ocorre a partir do potencial de acondicionamento a $E = 0,90 \text{ V}$ até $E = 1,30 \text{ V}$. Na Figura 5.26 apresentam-se, a título exemplificativo, os voltamogramas cíclicos relativos ao acondicionamento a 1,00 V e 1,30 V. Este comportamento mostra que a 0,90 V o catião sai do filme mesmo na presença de bário em solução e, como tal, quando se efectua o varrimento, em electrólito de suporte não existe bário no interior do filme, não aparecendo o pico sonda do bário; esta situação repete-se até 1,3 V.

Estes resultados sugerem que o catião possuirá um papel activo na compensação de carga ao longo do processo de oxidação-redução do filme quando este se encontra no filme e presente em solução. O estudo mais exaustivo sobre os iões responsáveis pelo processo de compensação de carga quando existem catiões em solução será apresentado no Capítulo 8 onde se encontram os resultados realizados por EQCM.

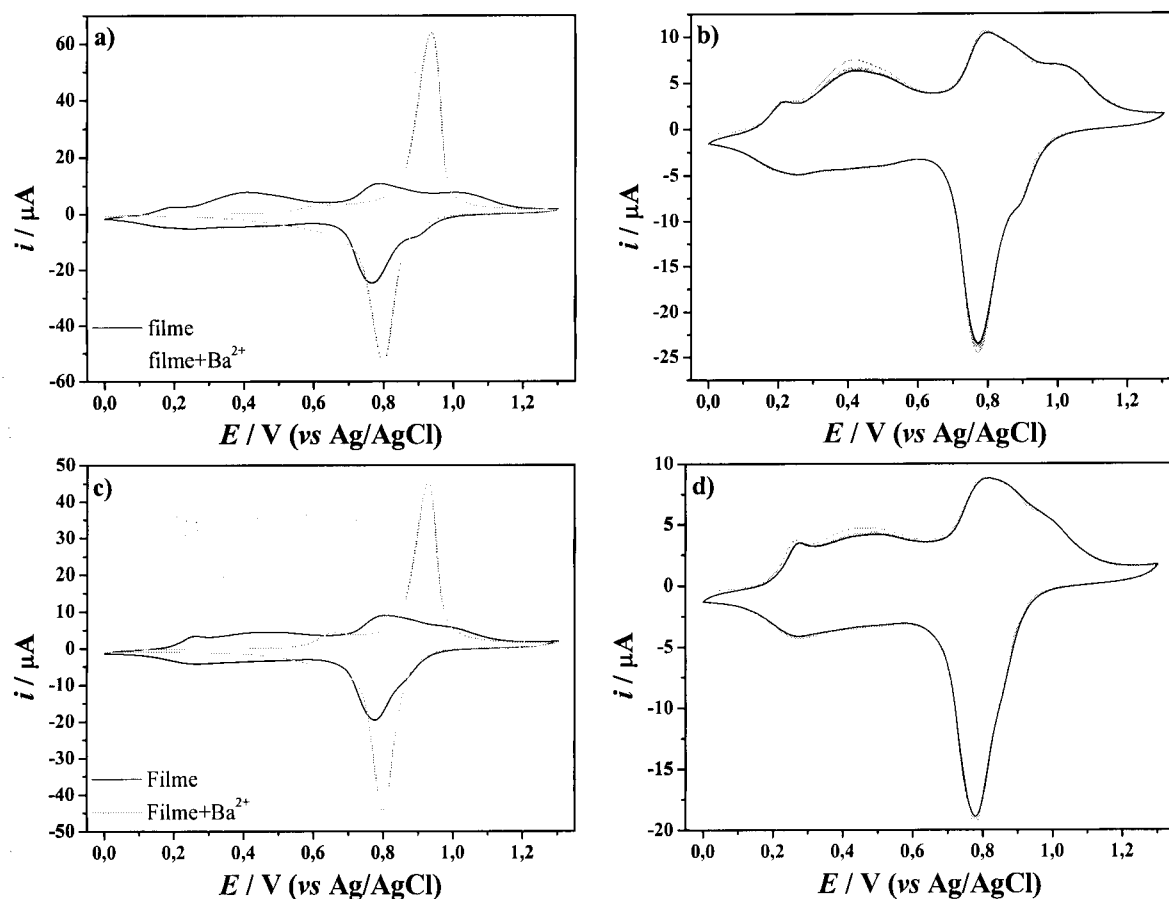


Figura 5.26: Voltamogramas cíclicos adquiridos a uma interface modificada com poli[Ni(3-MeOsaltMe)], $\Gamma = 48 \text{ nmol cm}^{-2}$, na ausência e na presença de $2,4 \text{ mmol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (a, c). Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , após acondicionamento na presença de cátion Ba^{2+} durante 300 s a 1,0 V (b) e 1,3 V (d).

5.6- TRANSFERÊNCIA DE CARGA NAS INTERFACES DE POLI[Ni(3-MEOSALTME)] NA PRESENÇA DE CÁTIONS

À semelhança do estudo efectuado para os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de cátions, apresentado no Capítulo 4, também se pretende estudar o processo de transporte de carga nos filmes com cátions. Assim, prepararam-se interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com diferente número de ciclos de varrimento de potencial às quais se adicionaram os cátions alcalinos, Li^+ e K^+ , e alcalino-terrosos, Ba^{2+} e Mg^{2+} . Registaram-se os voltamogramas cíclicos das interfaces com diferentes espessuras na presença dos diversos cátions a diferentes velocidades de varrimento de potencial (0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8 e $1,0 \text{ V s}^{-1}$).

Na Figura 5.27 apresenta-se a título exemplificativo os voltamogramas cíclicos de interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparadas com um ciclo, Figura 5.27

a₁) e b₂), e cinquenta ciclos de varrimento de potencial, Figura 5.27 b₁) e b₂), na presença de 0,23 mmol dm⁻³ e 16,7 mmol dm⁻³ de Ba(ClO₄)₂, respectivamente.

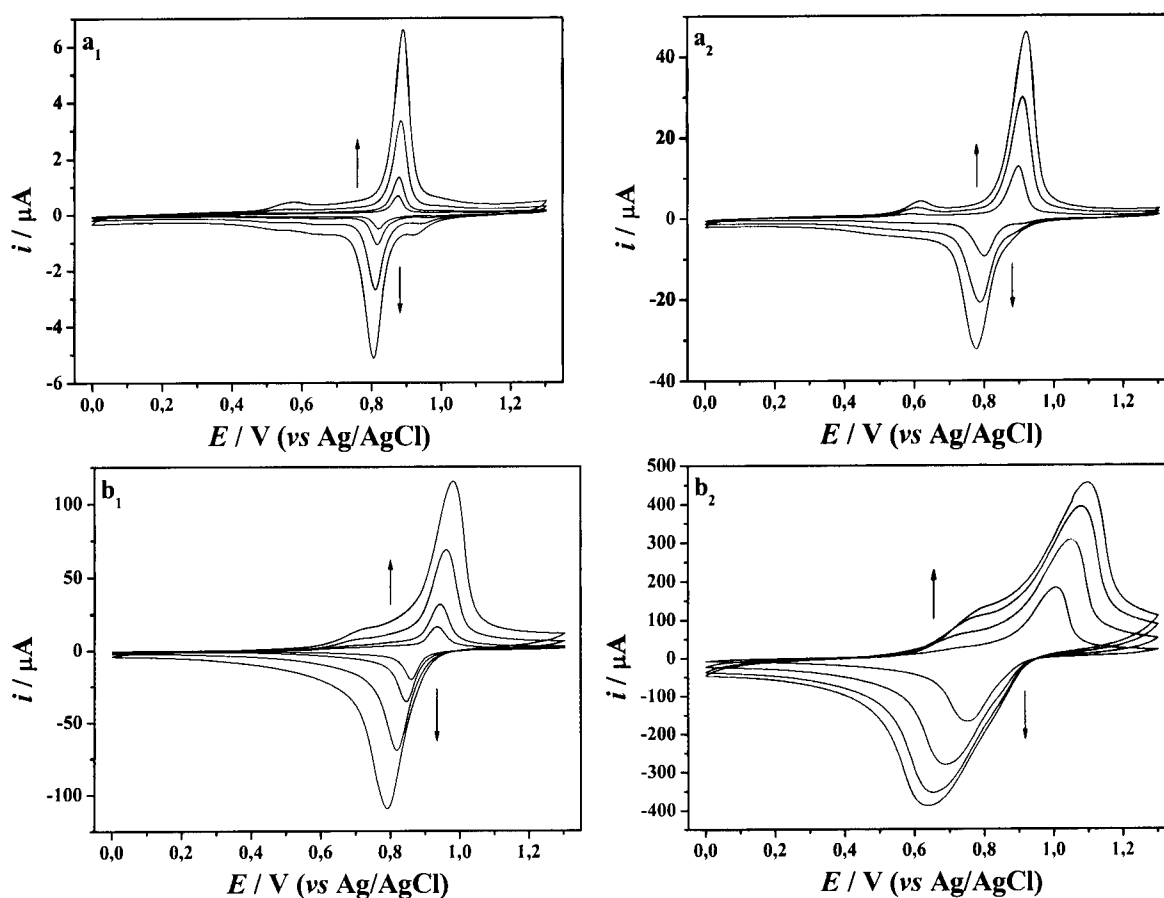


Figura 5.27: Voltamogramas cíclicos de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparados com 1 ciclo, $\Gamma = 5,4$ nmol cm⁻² (a), e cinquenta ciclos, $\Gamma = 246$ nmol cm⁻² (b), adquiridos numa solução 0,23 mmol dm⁻³ (a) e 16,7 mmol dm⁻³ (b) Ba(ClO₄)₂/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN a várias velocidades de varrimento de potencial: 0,01, 0,02, 0,05 e 0,10 V s⁻¹ (a₁, b₁); 0,20, 0,50, 0,80 e 1,0 V s⁻¹ (a₂, b₂).

Os voltamogramas cíclicos referentes aos filmes preparados com 1 ciclo de varrimento de potencial ($\Gamma = 5,4$ nmol cm⁻²) apresentados na Figura 5.27 a₁) e b₂) para as diferentes velocidades de varrimento de potencial mostram que quase não ocorre variação do potencial de pico anódico e catódico com a variação da velocidade de varrimento; o mesmo se pode constatar na representação E vs $\log v$ apresentada Figura 5.28 a₁) para o processo electroquímico mais intenso. A intensidade de corrente dos respectivos picos anódico e catódico varia linearmente com a velocidade de varrimento, em todo o intervalo de velocidades de varrimento estudado com um declive próximo da unidade, como se pode verificar na representação de $\log i$ vs $\log v$ da Figura 5.28 a₂). Estes resultados são semelhantes aos observados para filmes idênticos na ausência de cátions e indicam que o transporte de carga é controlado cineticamente.^[172] Este comportamento é típico de uma

monocamada depositada à superfície de um eléctrodo e, como tal, comporta-se como um filme fino.

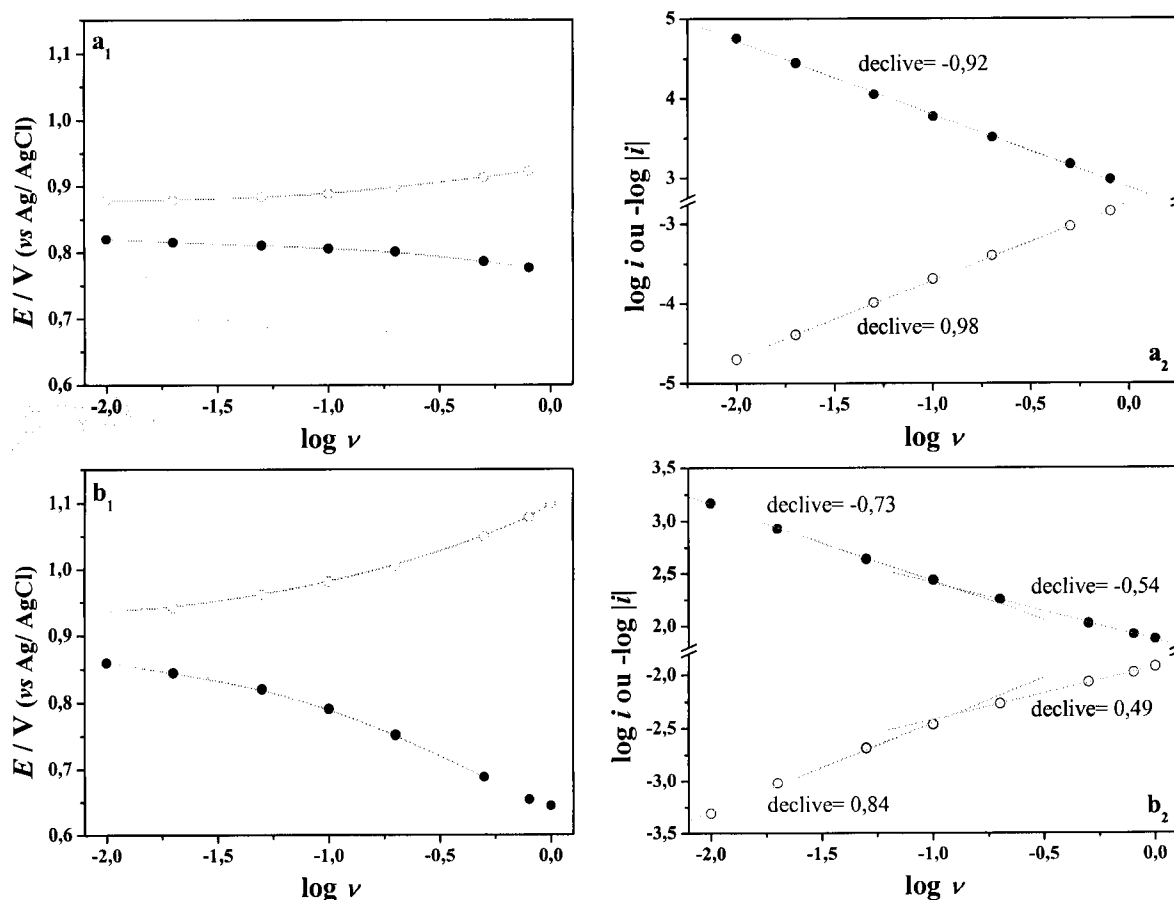


Figura 5.28: Estudos dinâmicos dos eléctrodos modificados com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de bário, referentes à Figura 5.24. (a_1 , b_1) Representação de E_a e E_c vs $\log \nu$ e (a_2 , b_2) representação de $\log i_a$ e i_c vs $\log \nu$.

Para o filme preparado com cinquenta ciclos de varrimento de potencial, $\Gamma = 246$ nmol cm⁻², observa-se nos voltamogramas cíclicos adquiridos na presença de catião bário apresentados na Figura 5.27 b_1) e b_2), um afastamento dos picos anódico e catódico com o aumento da velocidade de varrimento de potencial. O pico anódico desloca-se para potenciais mais positivos e o pico catódico desloca-se para potenciais menos positivos com o aumento da velocidade de varrimento de potencial; o mesmo se pode observar na representação E vs $\log \nu$ apresentada na Figura 5.28 b_1). A variação da intensidade de corrente dos picos anódico e catódico apresentada na Figura 5.28 b_2), mostra que para baixas velocidades de varrimento de potencial no intervalo 0,01 e 0,10 V s⁻¹ o declive da representação $\log i$ vs $\log \nu$ apresenta um valor compreendido entre 0,7 e 0,8 que diminui para aproximadamente 0,5 para velocidades de varrimento mais elevadas, no intervalo 0,10 e 1,0 V s⁻¹. Este comportamento indica que há uma mudança no processo de controlo de

transporte de carga, de um controlo misto que ocorre a velocidades de varrimento de potencial mais baixas, para um controlo por difusão para velocidades de varrimento de potencial mais elevadas^[172]. Assim, o filme mais espesso apresenta na presença de catião bário em solução um comportamento misto para baixas velocidades de varrimento e um comportamento típico de difusão, para velocidades de varrimento superiores a $0,12 \text{ V s}^{-1}$; este comportamento é diferente do observado em filmes na ausência de catiões em que não se observou o comportamento por difusão.

Os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ apresentaram um comportamento semelhante ao acima descrito para filmes semelhantes na presença de catião bário.

Na Figura 5.29 apresentam-se a título exemplificativo, os voltamogramas cíclicos relativos a filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparadas com cinco ciclos, Figura 5.29 a₁) e b₁), e cinquenta ciclos de varrimento de potencial, Figura 5.29 a₂) e b₂), na presença de $0,30 \text{ mmol dm}^{-3}$ e $4,3 \text{ mmol dm}^{-3}$ de LiClO_4 , respectivamente.

O filme preparado com cinco ciclos de varrimento de potencial, $\Gamma = 23 \text{ nmol cm}^{-2}$, apresenta um comportamento semelhante ao observado para o filme fino na presença de bário e magnésio: os potenciais de pico anódico e catódico do processo electroquímico mais intenso variam pouco com a velocidade de varrimento de potencial, e a intensidade de corrente dos respectivos picos varia linearmente com a velocidade de varrimento de potencial com um declive próximo da unidade, como se pode observar nas representações $E \text{ vs } \log v$ da Figura 5.30 a₁) e $\log i \text{ vs } \log v$ na Figura 5.30 a₂). O transporte de carga é, portanto, controlado cineticamente para os filmes na presença de lítio comportando-se como filmes finos.

Para o filme preparado com cinquenta ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 186 \text{ nmol cm}^{-2}$) cujos voltamogramas cíclicos se apresentam na Figura 5.29 b₁) e b₂), observa-se um deslocamento nos potenciais de pico anódico e catódico do sinal electroquímico, com o aumento da velocidade de varrimento de potencial como se pode verificar na representação $E \text{ vs } \log v$ da Figura 5.30 b₁).

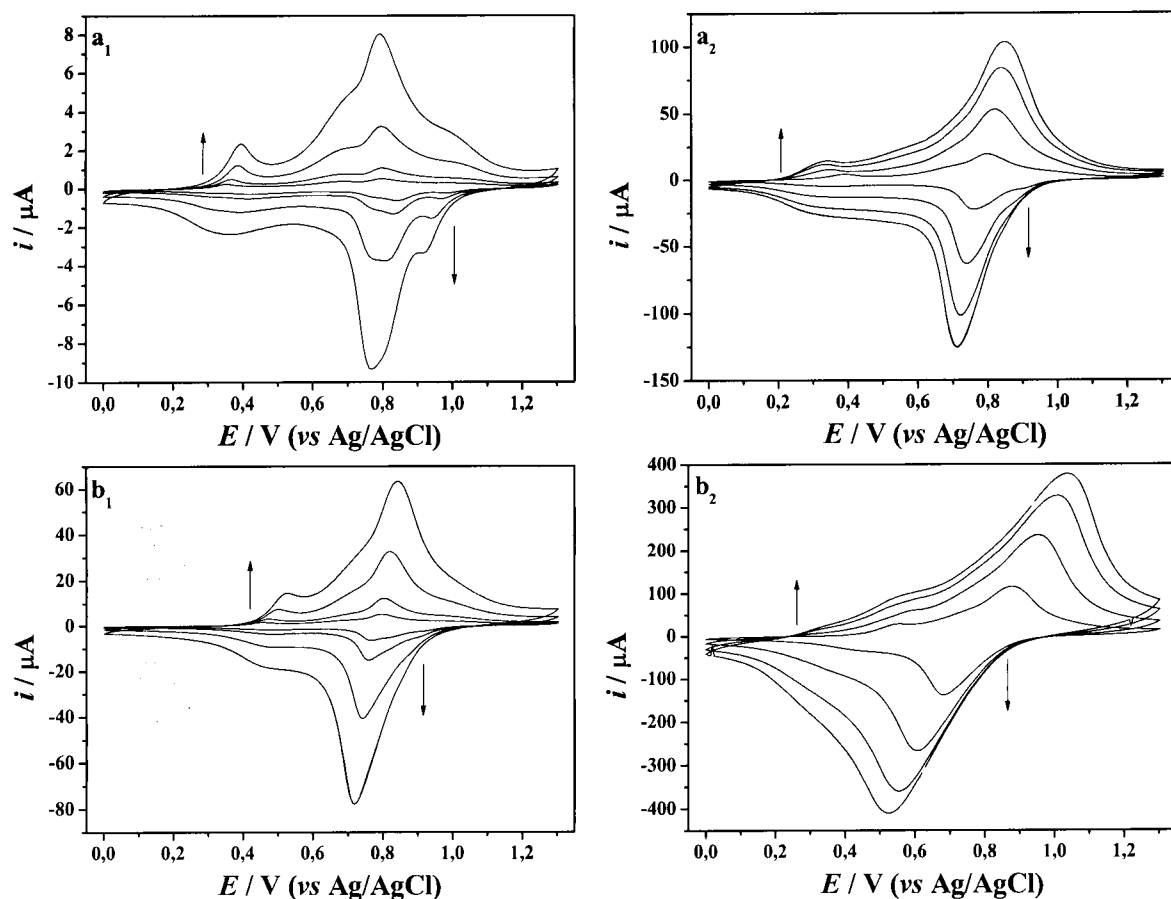


Figura 5.29: Voltamogramas cíclicos de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] $\Gamma = 23 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e $\Gamma = 186 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b), adquiridos numa solução $0,30 \text{ mmol dm}^{-3}$ (a) e $4,3 \text{ mmol dm}^{-3}$ (b) $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 / 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a várias velocidades de varrimento de potencial: $0,01, 0,02, 0,05$ e $0,10 \text{ V s}^{-1}$ (a₁, b₁); $0,20, 0,50, 0,80$ e $1,0 \text{ V s}^{-1}$ (a₂, b₂).

A representação $\log i$ vs $\log v$ apresentada na Figura 5.30 b₂, mostra que há um ponto a partir do qual ocorre diminuição do declive de um valor unitário para um valor próximo de 0,70. Ao contrário do que se observou para o filme espesso na presença de catião bário e magnésio, o filme espesso na presença de lítio não apresenta um transporte de carga controlado puramente por difusão para as velocidades de varrimento de potencial mais elevadas, mas um transporte de carga misto. Para as velocidades de varrimento mais baixas, inferiores a $0,13 \text{ V s}^{-1}$, o filme apresenta um controlo cinético típico de uma monocamada. Este comportamento também foi observado para as interfaces modificadas com filmes poliméricos na presença de KClO_4 .

Nas Tabelas 5.5 a 5.8, resumem-se os valores dos declives da representação $\log i$ vs $\log v$ para as diversas interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] estudadas com diferentes espessuras e na presença dos diferentes cátions alcalinos (Li^+ e K^+) e alcalino-terrosos (Ba^{2+} e Mg^{2+}). Apresentam-se também os valores das velocidades de varrimento

às quais ocorre uma mudança no processo de transporte de carga, designado por velocidade crítica, v_c .

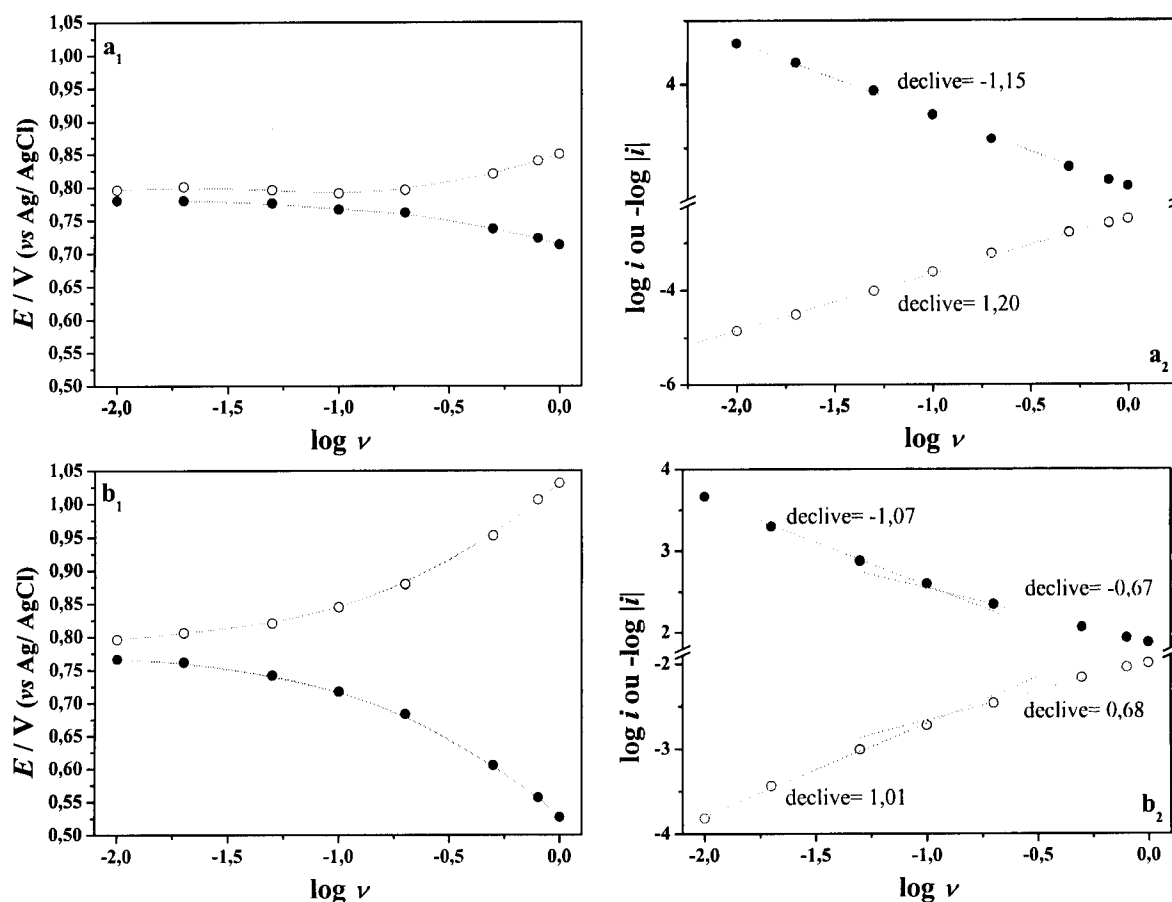


Figura 5.30: Estudos dinâmicos dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] referentes à Figura 5.27 efectuados na presença de bário. Representação de E_a e E_c vs $\log v$ (a₁, b₁) e representação de $\log i_a$ e i_c vs $\log v$ (a₂, b₂).

Tabela 5.5: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de $Ba(ClO_4)_2$.

nº ciclos de varrimento	$\Gamma / \text{nmol cm}^{-2}$	declives ($d \log i_p / d \log v$)					
		Anódico			catódico		
		baixo v	alto v	$v_{c_a} / V s^{-1}$	baixo v	alto v	$v_{c_c} / V s^{-1}$
1	5,4	0,98	0,98	-	0,92	0,92	-
3	15	1,03	0,72	0,15	0,98	0,98	-
5	33	1,00	0,63	0,13	0,92	0,92	-
10	46	0,97	0,57	0,12	0,91	0,91	-
15	67	0,94	0,60	0,06	0,90	0,90	-
20	100	0,92	0,63	0,12	0,91	0,66	0,06

50	246	0,84	0,49	0,12	0,73	0,54	0,13
----	-----	------	------	------	------	------	------

Valores das “velocidades críticas” anódica e catódica (vc_a e vc_c) onde ocorre a mudança de regime de transporte de carga.

Tabela 5.6: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de $Mg(ClO_4)_2$.

nº ciclos de varrimento	$\Gamma / \text{nmol cm}^{-2}$	declives ($d \log i_p / d \log v$)					
		Anódico			catódico		
		baixo v	alto v	$vc_a / V \text{ s}^{-1}$	baixo v	alto v	$vc_c / V \text{ s}^{-1}$
1	4,2	0,96	0,96	-	1,01	1,01	-
3	16	0,98	0,83	0,13	1,10	1,10	-
5	26	1,01	0,72	0,13	1,05	1,05	-
10	48	0,96	0,65	0,07	1,05	0,84	0,32
20	79	0,92	0,64	0,07	1,06	0,77	0,31
50	197	0,72	0,45	0,19	0,85	0,59	0,23

Valores das “velocidades críticas” anódica e catódica (vc_a e vc_c) onde ocorre a mudança de regime de transporte de carga.

Tabela 5.7: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de $LiClO_4$.

nº ciclos de varrimento	$\Gamma / \text{nmol cm}^{-2}$	declives ($d \log i_p / d \log v$)					
		Anódico			catódico		
		baixo v	alto v	$vc_a / V \text{ s}^{-1}$	baixo v	alto v	$vc_c / V \text{ s}^{-1}$
5	23	1,20	1,20	-	1,20	1,20	-
10	48	1,27	0,86	0,23	1,28	0,87	0,25
15	50	1,25	0,84	0,24	1,24	0,87	0,27
20	58	1,38	0,87	0,07	1,24	0,73	0,23
50	186	1,09	0,68	0,13	1,07	0,67	0,12

Valores das “velocidades críticas” anódica e catódica (vc_a e vc_c) onde ocorre a mudança de regime de transporte de carga.

Tabela 5.8: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de KClO_4 .

nº ciclos de varrimento	$\Gamma / \text{nmol cm}^{-2}$	declives ($d \log i_p / d \log v$)					
		Anódico			catódico		
		baixo v	alto v	$v_{c_a} / \text{V s}^{-1}$	baixo v	alto v	$v_{c_c} / \text{V s}^{-1}$
1	6,6	1,21	1,21	-	1,01	1,01	-
3	18	1,18	1,18	-	1,10	1,10	-
5	33	1,19	0,91	0,22	1,21	0,91	0,25
10	46	1,27	0,87	0,22	1,16	0,83	0,22
20	71	1,30	0,89	0,13	1,17	0,85	0,13
50	256	1,22	0,77	0,07	1,08	0,68	0,13

Valores das “velocidades críticas” anódica e catódica (v_{c_a} e v_{c_c}) onde ocorre a mudança de regime de transporte de carga.

Os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de catiões alcalinos (Li^+ e K^+) e alcalino-terrosos (Mg^{2+} e Ba^{2+}) apresentam comportamentos de transporte de carga distintos entre eles, bem como diferentes dos filmes na ausência de catiões.

Assim, as interfaces modificadas apresentaram um comportamento de filme fino típico de uma monocamada para todas as velocidades de varrimento de potencial na ausência de catiões em filmes com $\Gamma < 25 \text{ nmol cm}^{-2}$, na presença de catiões alcalinos em filmes com $\Gamma < 25 \text{ nmol cm}^{-2}$ e na presença de catiões alcalino-terrosos em filmes com $\Gamma < 10 \text{ nmol cm}^{-2}$. O comportamento típico de difusão foi observado apenas em filmes na presença de catiões alcalino-terrosos em filmes com $\Gamma > 190 \text{ nmol cm}^{-2}$ e para velocidades de varrimento elevadas. Nas restantes situações observou-se a mudança de um comportamento cinético a baixas velocidades de varrimento de potencial, para um comportamento misto a velocidades de varrimento de potencial mais elevadas.

Quando, por varrimento de potencial em solução de electrólito de suporte, se removem os catiões do filme obtendo-se a resposta electroquímica do filme inicial na ausência de catiões, observa-se que o processo de transporte de carga volta a ser idêntico ao do filme original na ausência de catiões. Nas Figuras 5.31 e 5.32 apresentam-se as representações de E vs $\log v$ e $\log i$ vs $\log v$, respectivamente, para um filme preparado na presença de catião Ba^{2+} e ao qual foi removido o catião por varrimento de potencial em solução de electrólito de suporte.

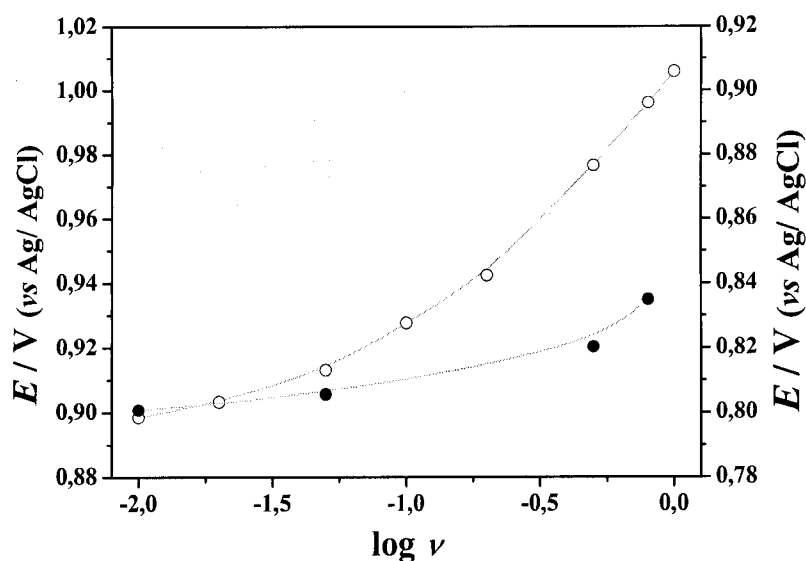


Figura 5.31: Representação de E_a vs $\log \nu$ relativo a estudos dinâmicos efectuados a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de $0,8 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (○) e após remoção do catião do filme (●).

Este comportamento é comum aos filmes preparados na ausência de catião aos quais se adiciona posteriormente o catião assim como aos filmes preparados na presença dos cátions metálicos. Estes resultados comprovam a reversibilidade do comportamento electroquímico dos filmes durante o reconhecimento de cátions metálicos.

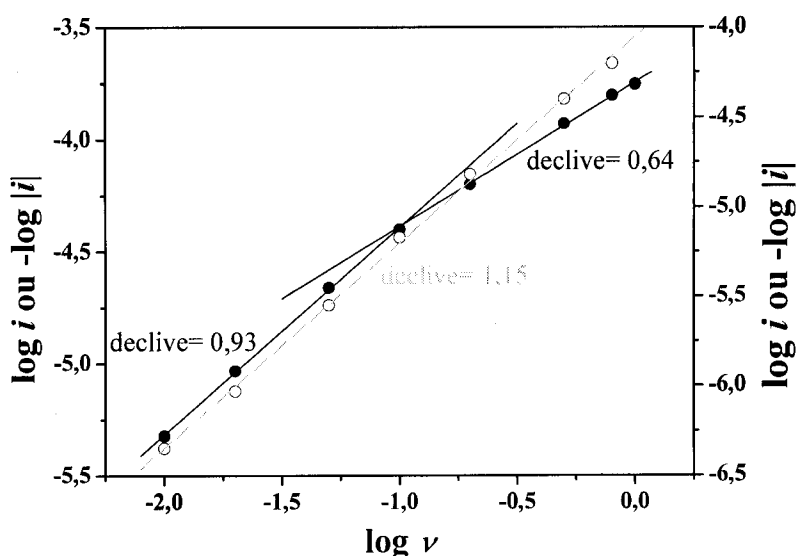


Figura 5.32: Representação de $\log i_a$ vs $\log \nu$ relativos a estudos dinâmicos efectuados a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de $0,8 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (○) e após remoção do catião do filme (●).

Para as interfaces modificadas com filmes poliméricos que apresentam um regime de transporte de carga controlado por difusão (filmes espessos na presença dos catiões alcalino-terrosos), é possível através da equação de Randles-Sevcik, Equação 2 do Capítulo 2, estimar coeficientes de difusão na forma de $D^{1/2}C$ (em que C corresponde à concentração de espécies electroactivas depositadas no eléctrodo).^[113] Na tabela 5.9 apresentam-se os valores de $D^{1/2}C$ obtidos para as interfaces modificadas apresentadas na Tabela 5.5 e 5.6.

Tabela 5.9: Valores de $D^{1/2}C$ obtidos por voltametria cíclica usando a equação de Randles-Sevcik para as interfaces que apresentaram um regime de transporte de carga controlado por difusão.

	Γ / nmol cm ⁻²	$D^{1/2}C \times 10^7$ / mol cm ⁻² s ^{-1/2}	
		Anódico	Catódico
Filme + Ba²⁺	33	1,20	-
	46	1,23	-
	67	1,31	-
	100	2,73	3,13
	246	3,26	3,93
Filme + Mg²⁺	48	0,89	-
	79	1,01	-
	197	1,90	4,65

Verifica-se um aumento do valor de $D^{1/2}C$ com o aumento do grau de cobertura electroactiva, Γ , para os filmes na presença dos catiões bário e magnésio. Os valores de $D^{1/2}C$ são mais elevados para filmes idênticos (com Γ próximo) na presença de catião Ba²⁺ comparativamente com os valores apresentados pelos filmes na presença de Mg²⁺ e como tal o transporte é mais rápido em filmes na presença de catião bário.

Estes resultados mostram também que o transporte iónico é mais lento para os filmes na presença de catiões alcalino-terrosos, dado que o passo limitante do processo de transporte de carga é a difusão dos iões ao longo do filme, ao contrário de filmes na presença de catiões alcalinos, em que o passo limitante é a transferência electrónica.

5.7- CONCLUSÕES

Os resultados apresentados neste capítulo mostraram que interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)] podem ser usadas para reconhecimento electroquímico de cátions do grupo I e II nomeadamente Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ba^{2+} .

O comportamento electroquímico típico dos filmes altera-se com a adição de sucessivas quantidades de cátions à solução de electrólito de suporte. Ocorre uma diminuição de intensidade de corrente dos processos electroquímicos originais e aparece um novo pico que aumenta de intensidade com o aumento da concentração de catião em solução, e como tal pode ser usado como sonda para a presença de catião na interface modificada. O potencial ao qual surge este pico depende do catião em solução e é semelhante entre os cátions alcalinos estudados e entre os cátions alcalino-terrosos estudados, sendo difícil fazer a distinção entre cátions com carga semelhante. Os filmes apresentam selectividade relativamente à carga do catião, sendo mais sensível aos cátions alcalino-terrosos em particular ao catião bário.

O complexo [Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de cátions em solução também origina filmes poliméricos electroactivos à superfície de um eléctrodo de Pt, mas a eficiência de polimerização está condicionada, quer pelo catião em solução, quer pela sua concentração. Soluções de complexo de Ni(II) na presença de catião bário apresentaram uma menor eficiência de polimerização, a qual diminui com o aumento da concentração de bário em solução.

O processo de reconhecimento observado é reversível por varrimento em solução de electrólito de suporte; estudos realizados a potencial constante mostraram que o catião encontra-se no interior do filme até $E = 0,8 \text{ V}$ e a potenciais superiores o catião sai do filme para a solução.

Estudos efectuados a uma interface semelhante mas sem o local receptor pseudo coroa, poli[Ni(saltMe)], não apresentou reconhecimento electroquímico, sugerindo que o reconhecimento observado em interfaces de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ocorre por interacção do catião com o local receptor formado pelos 4 oxigénios existentes na estrutura do complexo.

O transporte de carga apresentado pelos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de cátions alcalinos é semelhante ao apresentado pelas interfaces na ausência de cátions. Os filmes com $I < 30 \text{ nmol cm}^{-2}$ comportam-se como filmes finos apresentando um controlo cinético, ao longo de todo o intervalo de velocidade de varrimento estudado. Os

filmes com $\Gamma > 30 \text{ nmol cm}^{-2}$ apresentam um controlo cinético para $v < 0,25 \text{ V s}^{-1}$ e um controlo misto para velocidades de varrimento superiores.

Os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] apresentam um transporte de carga ligeiramente diferente na presença de catiões alcalino-terrosos; os filmes com $\Gamma < 10 \text{ nmol cm}^{-2}$ comportam-se como filmes finos em todo o intervalo de velocidades de varrimento estudado e os filmes com $\Gamma > 200 \text{ nmol cm}^{-2}$ apresentam um comportamento misto a baixas velocidades de varrimento de potencial ($v < 0,20 \text{ V s}^{-1}$) e um comportamento típico de difusão, para velocidades de varrimento superiores. Os filmes com $10 < \Gamma < 200 \text{ nmol cm}^{-2}$ apresentam para $v < 0,15 \text{ V s}^{-1}$ um comportamento típico de uma monocamada e para velocidades de varrimento superiores apresentam um controlo misto.

Os coeficientes de difusão obtidos pela equação de Randles-Sevcik para os filmes que apresentam controlo por difusão (filmes espessos com catião bário ou magnésio) são superiores para as interfaces na presença de catião bário, sugerindo que o transporte de carga é mais rápido nestes filmes.

CAPÍTULO 6

Reconhecimento Electroquímico de Catiões por Interfaces Modificadas com Poli[Cu(3-MeOsaltMe)]

À semelhança do complexo de Ni(II), o composto de cobre [Cu(3-MeOsaltMe)] também possui na sua estrutura um local receptor formado pelos quatro átomos de oxigénio existentes no fragmento de aldeído. Os estudos efectuados em solução mostraram que este complexo também coordena os cátions de metais representativos e lantanídeos,^[100] pelo que a sua imobilização numa interface sólida permitirá o estudo do sistema em fase heterogénea.

Neste capítulo, apresenta-se o estudo por voltametria cíclica das interfaces modificadas com filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na presença de cátions alcalinos (Li^+ e K^+) e alcalino-terrosos (Mg^{2+} e Ba^{2+}) com vista à avaliação das suas propriedades de reconhecimento.

6.1- ADIÇÃO DE CÁTIONS A INTERFACES MODIFICADAS COM POLI[Cu(3-MEOSALTME)]

De forma a averiguar se interfaces modificadas com filmes electroactivos de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] respondem electroquimicamente à presença de cátions dos grupos I e II em solução, adquiriram-se voltamogramas cíclicos numa solução de electrólito de suporte, $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , após a adição de soluções contendo LiClO_4 , KClO_4 , $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ou $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

Assim, preparou-se um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] por varrimento da solução de complexo com 1 ciclo a $0,10 \text{ V s}^{-1}$. Acondicionou-se o filme em $4,0 \text{ mL}$ de solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e registaram-se os voltamogramas cíclicos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ após sucessivas adições de $10,0 \text{ }\mu\text{L}$ de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN até deixarem de se verificar alterações no voltamograma cíclico (tipicamente após 5 ciclos de varrimento de potencial). Na Figura 6.1 apresentam-se os voltamogramas cíclicos do filme preparado com 1 ciclo de varrimento de potencial, $\Gamma = 11 \text{ nmol cm}^{-2}$, adquiridos após cada adição de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ à solução de electrólito de suporte.

A adição consecutiva de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ à solução de electrólito de suporte presente na célula electroquímica provoca alterações significativas no comportamento electroquímico do filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)], à semelhança do que se havia verificado anteriormente para as interfaces modificadas com filmes de Ni(II). Na parte anódica dos voltamogramas cíclicos observa-se uma diminuição progressiva da intensidade de corrente das ondas voltamétricas iniciais a $E_{\text{pa}} = 0,19 \text{ V}$ e $E_{\text{pa}} = 0,68 \text{ V}$ que acabam por desaparecer; a onda a $E_{\text{pa}} = 0,38 \text{ V}$ também diminui de intensidade de corrente ao longo das adições e desloca-se para potenciais mais positivos ($E_{\text{pa}} = 0,55 \text{ V}$); a onda anódica que aparece

inicialmente a $E_{pa} = 1,09$ V desloca-se para potenciais menos positivos ($E_{pa} = 1,06$ V) e aparece um novo pico voltamétrico a $E_{pa} = 0,90$ V que aumenta de intensidade de corrente com as sucessivas adições de $Ba(ClO_4)_2$. Na parte catódica dos voltamogramas cíclicos também ocorrem algumas alterações, sendo no entanto menos significativas: o pico a $E_{pc} = 0,95$ V aumenta de intensidade de corrente com a adição de catião bário e desloca-se para potenciais menos positivos ($E_{pc} = 0,84$ V), a onda que aparece inicialmente a $E_{pc} = 0,14$ V diminui de intensidade de corrente acabando por desaparecer, e as ondas a $E_{pc} = 0,39$ V e $0,59$ V aumentam de intensidade de corrente ao longo das adições e originam uma onda alargada a $E_{pc} \sim 0,42$ V.

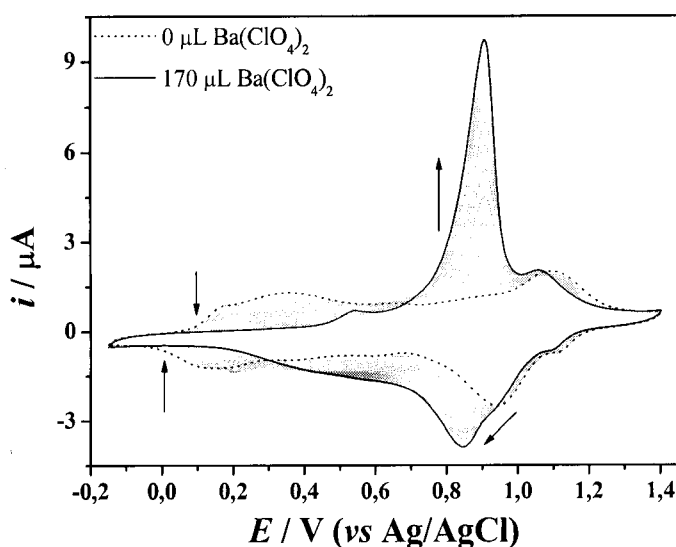


Figura 6.1: Voltamogramas cíclicos de uma interface modificada com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparada com um ciclo de varrimento de potencial ($\Gamma = 11 \text{ nmol cm}^{-2}$), adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ após adições sucessivas de $10,0 \mu\text{L}$ de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3} Ba(ClO_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} TBAP/CH_3CN$ a $4,0 \text{ mL}$ de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} TBAP/CH_3CN$.

A intensidade de corrente do novo pico anódico a $E_{pa} = 0,90$ V aumenta até a um número de moles de bário adicionado de aproximadamente $0,35 \mu\text{mol}$. Para volumes superiores de $Ba(ClO_4)_2$ adicionado, o valor da intensidade de corrente deste pico mantém-se constante, como se pode verificar na representação da Figura 6.2. Quando se atinge o valor máximo de intensidade de corrente do pico a $E_{pa} = 0,90$ V, os voltamogramas cíclicos apresentam as características acima mencionadas: desaparecimento das ondas voltamétricas a $E_{pa} = 0,19$ V, $E_{pa} = 0,68$ V e $E_{pc} = 0,14$ V, a onda a $E_{pa} = 0,38$ V desloca-se para $E_{pa} = 0,55$ V com diminuição da intensidade de corrente, a onda a $E_{pa} = 1,09$ V desloca-se para $E_{pa} = 1,06$ V, e as ondas catódicas a $E_{pc} = 0,39$ V e $E_{pc} = 0,59$ V originam a onda a $E_{pc} = 0,42$ V com aumento da intensidade de corrente.

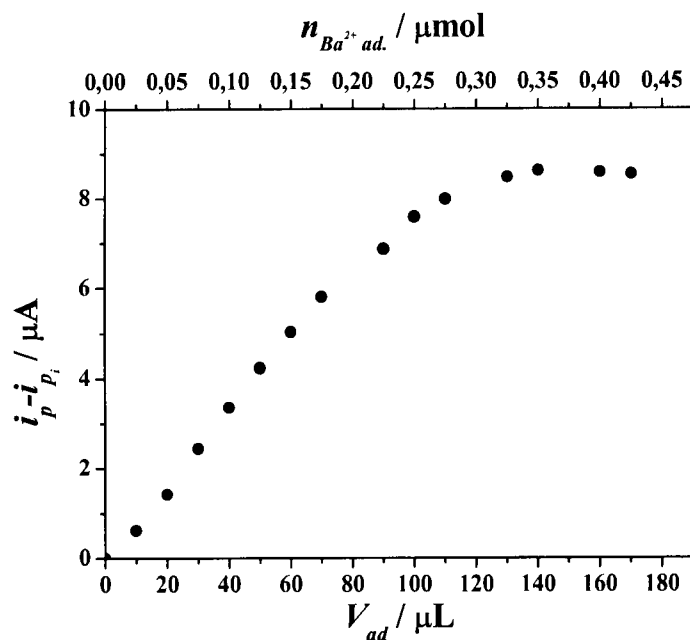


Figura 6.2: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} = 0,90$ V relativo ao voltamograma cíclico do filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com $\Gamma = 11 \text{ nmol cm}^{-2}$, em função do volume e do número de moles de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ adicionado a 4,0 mL de electrolito de suporte presente na célula electroquímica.

Este resultado sugere que o catião bário em solução é adsorvido pelo filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] depositado na interface, tal como no caso do filme homólogo de Ni(II), uma vez que ocorre uma alteração significativa do comportamento electroquímico da interface na presença do catião em solução. O novo pico anódico que surge a $E_{pa} = 0,90$ V poderá ser utilizado como sonda electroquímica para a detecção de catião bário pelas interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] e tem um valor semelhante ao do observado em interfaces modificadas com filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] que também surgia a $E_{pa} \sim 0,9$ V (Capítulo 5).

O mesmo estudo acima descrito foi também efectuado em filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] mais espessos. Na Figura 6.3 apresentam-se os voltamogramas cíclicos de dois filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com $\Gamma > 350 \text{ nmol cm}^{-2}$, registados após sucessivas adições de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, Figura 6.3 a) e após sucessivas adições de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, Figura 6.3 b).

Observam-se duas situações distintas: o filme da Figura 6.3 a) não apresenta alteração significativa do seu comportamento electroquímico após adições sucessivas de 50 μL de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, observando-se apenas uma ligeira alteração da intensidade de corrente. Ao contrário, o filme da Figura 6.3 b), apresenta uma alteração profunda dos processos electroquímicos após adição de pequenas quantidades (entre 10 e 50 μL) de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$: na parte anódica observa-se o

desaparecimento dos processos originais ($E_{pa} = 0,54$ V e $E_{pa} = 0,88$ V) e surge um novo pico a $E_{pa} = 1,01$ V que aumenta de intensidade de corrente com o aumento da concentração de catião bário na solução e na parte catódica a onda a $E_{pc} = 0,42$ V desaparece e o pico original a $E_{pc} = 0,80$ V aumenta ligeiramente de intensidade de corrente e desloca-se para $0,82$ V. Estes resultados sugerem que em filmes espessos é necessária uma maior quantidade de catião em solução para que o catião entre no filme e se aloje nos locais receptores.

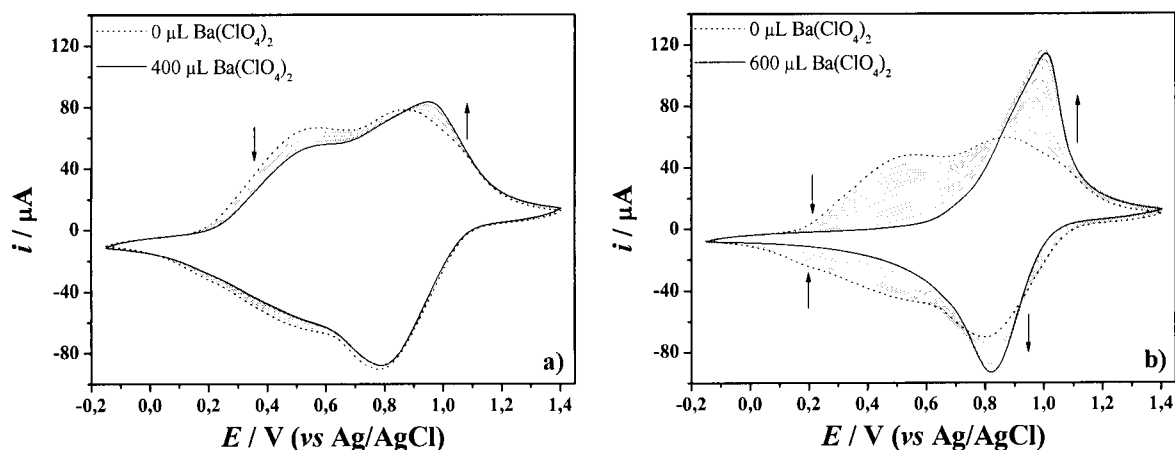


Figura 6.3: Voltamogramas cíclicos adquiridos a $0,10$ V s $^{-1}$ a dois filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] $\Gamma = 575$ nmol cm $^{-2}$ (a) e $\Gamma = 369$ nmol cm $^{-2}$ (b) após adições sucessivas de 50 μ L de uma solução $2,5$ mmol dm $^{-3}$ em Ba(ClO $_4$) $_2$ (a) e 10 e 50 μ L de uma solução $0,1$ mol dm $^{-3}$ em Ba(ClO $_4$) $_2$ (b), a $4,0$ mL de electrólito de suporte.

Na Figura 6.4 encontra-se representada a variação de intensidade de corrente do novo pico anódico a $E_{pa} \sim 0,9$ V para dois filmes finos, $\Gamma \sim 30$ nmol cm $^{-2}$, Figura 6.4 a) e para dois filmes espessos, $\Gamma \sim 100$ nmol cm $^{-2}$, Figura 6.4 b), em função do número de moles de bário adicionado à solução de electrólito de suporte a partir de uma solução $2,5$ mmol dm $^{-3}$ ou $0,1$ mol dm $^{-3}$ de Ba(ClO $_4$) $_2$.

As interfaces modificadas com filmes finos de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] apresentadas na Figura 6.4 a), mostram uma variação de intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9$ V em função do número de moles de catião bário adicionado muito semelhante, quer para adições efectuadas a partir de uma solução $2,5$ mmol dm $^{-3}$ Ba(ClO $_4$) $_2$, quer para adições efectuadas a partir de uma solução $0,1$ mol dm $^{-3}$ Ba(ClO $_4$) $_2$. O valor máximo de intensidade de corrente de pico atingido em cada uma das situações é semelhante (~ 18 μ A) e não aumenta com o aumento da concentração de bário em solução.

Para os filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] mais espessos apresentados na Figura 6.4 b), observam-se duas curvas distintas da variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim$

0,9 V em função do número de moles de bário adicionado que dependem da concentração da solução usada nas adições de catião: $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ou $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Nas adições efectuadas a partir da solução de catião mais diluída atinge-se um valor máximo de intensidade de corrente de $17 \mu\text{A}$ que não aumenta mesmo com o aumento da concentração de catião em solução. As adições efectuadas a partir da solução de catião mais concentrada originam um valor máximo de intensidade de corrente do novo pico de $41 \mu\text{A}$ para um filme semelhante.

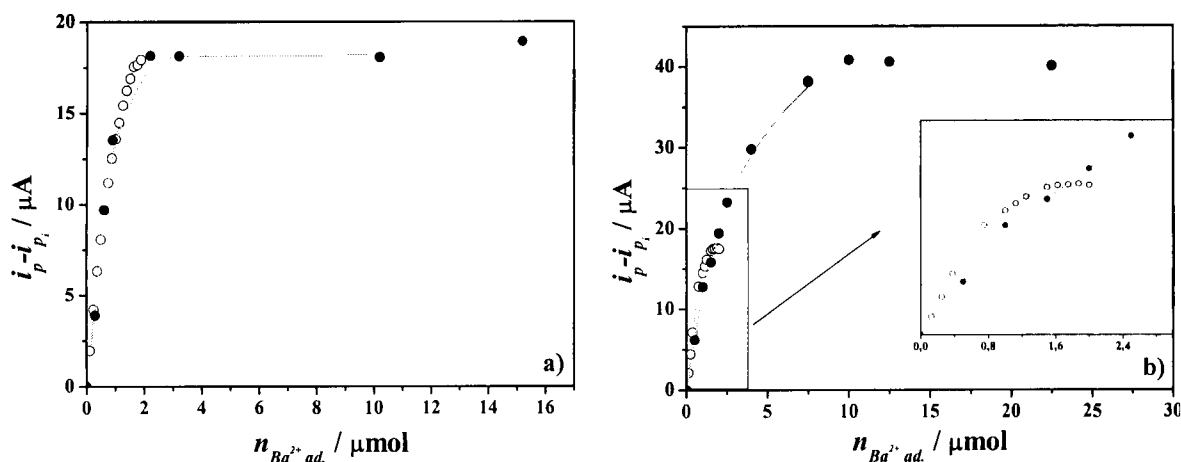


Figura 6.4: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9 \text{ V}$ de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)], $\Gamma \sim 30 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e $\Gamma \sim 100 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b) em função do número de moles de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ adicionado a partir de soluções: $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ (○) e $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ (●)

Estes resultados sugerem que nos filmes mais finos todos os locais activos ficam ocupados independentemente da concentração da solução de catião usada, uma vez que não existe diferença entre os valores máximos de intensidade de corrente obtidos. No caso dos filmes mais espessos não é possível afirmar que os locais receptores no filme se encontram todos ocupados, dado que a resposta depende da concentração do catião em solução. Este comportamento é semelhante ao apresentado pelos filmes de Ni(II) na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ e ao comportamento apresentado por outras interfaces de filmes poliméricos electroactivos usadas para o reconhecimento de cátions do grupo II.^[98]

Na Figura 6.5 apresenta-se a variação da intensidade de corrente em função do número de moles de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ adicionado à solução de electrólito de suporte para diversas interfaces modificadas com filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com diferentes espessuras.

A intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9 \text{ V}$ aumenta com o aumento do número de moles de catião bário adicionado, atingindo-se um valor máximo que passa a ser constante, mesmo com o aumento do número de moles de catião em solução. O valor

máximo atingido por cada filme varia com a sua espessura e é tanto maior quanto maior o seu grau de cobertura electroactiva, Γ . Estes resultados são consistentes com o facto de que um filme com maior Γ terá um maior número de locais receptores e como tal, se estes forem ocupados a resposta do filme será maior.

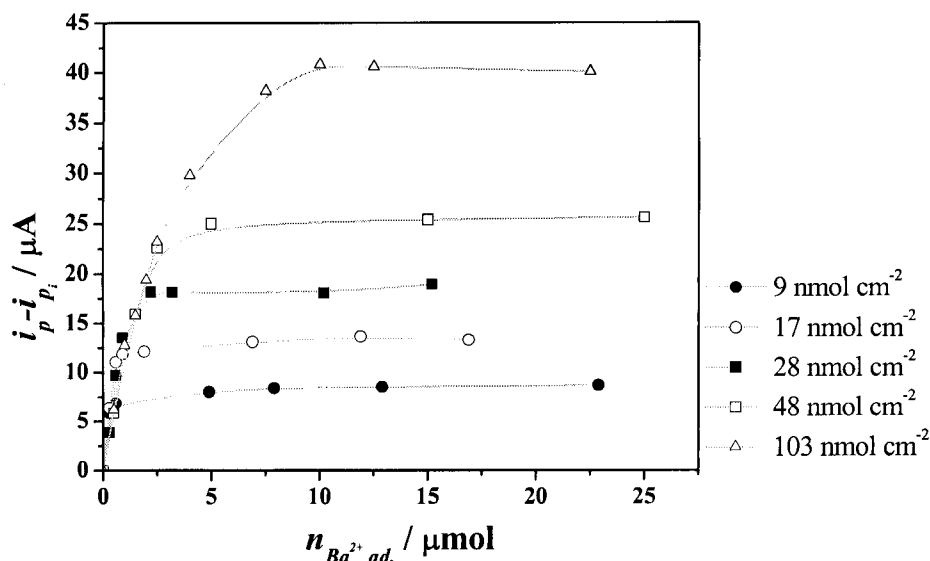


Figura 6.5: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,9 \text{ V}$ de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com diferentes valores de Γ , em função do número de moles de cátion adicionado a partir de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$.

Também foram efectuados estudos a interfaces com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na presença de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, LiClO_4 e KClO_4 .

Na Figura 6.6 apresentam-se os voltamogramas cíclicos adquiridos após sucessivas adições de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2$, Figura 6.6 a), ou de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2$, Figura 6.6 b), a dois filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com diferentes espessuras.

Para o filme apresentado na Figura 6.6 a) com $\Gamma = 10 \text{ nmol cm}^{-2}$, observa-se uma alteração significativa do comportamento electroquímico com as sucessivas adições de cátion magnésio. Na parte anódica a onda a $E_{pa} = 0,22 \text{ V}$ desloca-se com a adição de magnésio para potenciais mais positivos, a onda a $E_{pa} = 0,40 \text{ V}$ diminui de intensidade de corrente e acaba por desaparecer e surge um novo pico a $E_{pa} = 0,81 \text{ V}$ que aumenta de intensidade de corrente com o aumento da concentração de cátion em solução. Na parte catódica observa-se um aumento generalizado de intensidade de corrente ao longo de quase todo o intervalo de potencial.

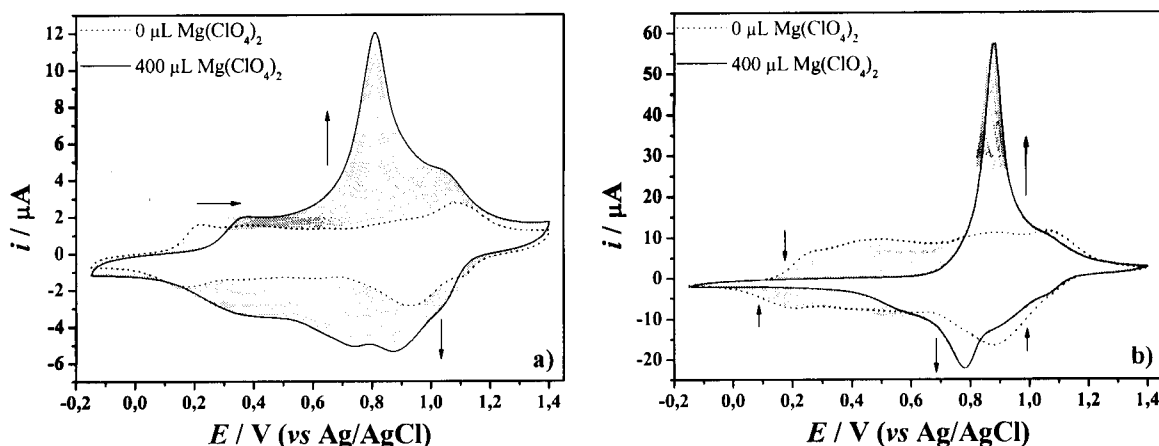


Figura 6.6: Voltamogramas cíclicos adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ a filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com $\Gamma = 10 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e $\Gamma = 77 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b) após adições sucessivas de 50 µL de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ em $\text{Mg(ClO}_4)_2$ (a) e 10 e 50 µL de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em $\text{Mg(ClO}_4)_2$ (b) a $4,0 \text{ mL}$ de electrólito de suporte.

O filme apresentado na Figura 6.6 b) também apresenta diferenças profundas no seu comportamento electroquímico após sucessivas adições de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Mg(ClO}_4)_2$. Todas as ondas anódicas originais diminuem de intensidade de corrente acabando por desaparecer e surge um novo pico a $E_{pa} = 0,88 \text{ V}$ que aumenta de intensidade de corrente com o aumento da concentração de magnésio em solução. Na parte catódica verifica-se, uma diminuição generalizada de intensidade de corrente de todas as ondas e o aparecimento de um pico a $E_{pc} = 0,78 \text{ V}$ que aumenta de intensidade de corrente ao longo das adições. A adição de catião origina voltamogramas cíclicos com picos intensos e estreitos, fenómeno que foi atribuído por Reddinger *et al.*^[99] em estudos semelhantes a filmes de politiofeno a uma maior mobilidade dos iões no interior do filme.

À semelhança do que aconteceu para os filmes na presença de catião bário, também se verifica uma alteração do comportamento electroquímico dos filmes na presença de magnésio e o novo pico anódico a $E_{pa} \sim 0,8 \text{ V}$ pode ser usado como sonda de magnésio no filme. Este valor é muito semelhante ao observado para os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de magnésio.

Na Figura 6.7 apresenta-se a variação de intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,8 \text{ V}$ para diversos filmes com diferentes espessuras em função do número de moles de $\text{Mg(ClO}_4)_2$ adicionado à solução de electrólito de suporte.

Tal como se verificou para os filmes na presença de catião bário em solução, também os filmes na presença de $\text{Mg(ClO}_4)_2$ apresentam um aumento da intensidade de corrente do pico sonda com o aumento do número de moles de catião adicionado até

atingir um valor máximo a partir do qual não ocorre variação da intensidade de corrente do pico. O valor máximo atingido para cada filme é dependente da sua espessura, assim como do número de moles de catião em solução.

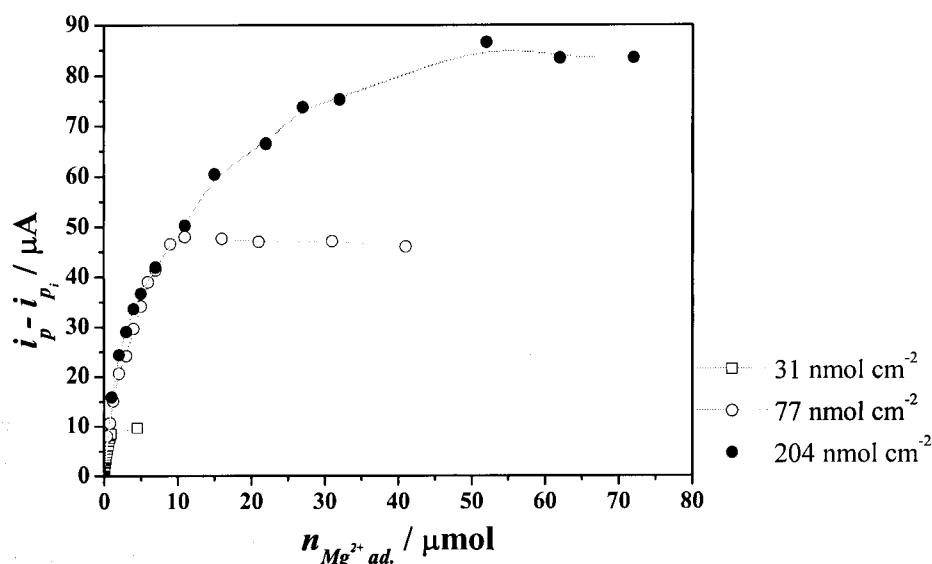


Figura 6.7: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,8 \text{ V}$ de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com diferentes Γ , em função do número de moles de catião adicionado a partir de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ou $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$.

Os cátions alcalinos, Li^+ e K^+ , também alteram o comportamento electroquímico dos filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)], mas de forma mais pronunciada do que no caso dos filmes poliméricos de Ni(II). Na Figura 6.8, apresentam-se os voltamogramas cíclicos adquiridos após adições sucessivas de uma solução de LiClO_4 , Figura 6.8 a), e de uma solução de KClO_4 , Figura 6.8 b), a dois filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com graus de cobertura electroactiva semelhantes, $\Gamma \sim 10 \text{ nmol cm}^{-2}$.

Para o filme apresentado na Figura 6.8 a) ao qual se fizeram adições de LiClO_4 , observa-se na parte anódica um aumento generalizado de intensidade de corrente dos processos electroquímicos e um deslocamento para potenciais mais positivos do pico que aparece inicialmente a $E_{pa} \sim 0,17 \text{ V}$. Observa-se ainda o aparecimento de um novo pico a $E_{pa} = 0,64 \text{ V}$ que aumenta de intensidade de corrente com o aumento de concentração de catião lítio em solução e a onda anódica a $E_{pa} = 1,08 \text{ V}$ quase que não sofre alteração. Na parte catódica também se verifica um aumento generalizado da intensidade de corrente e os picos a $E_{pc} = 0,17 \text{ V}$ e $E_{pc} = 0,59 \text{ V}$ deslocam-se para potenciais mais positivos.

Os voltamogramas cíclicos representados a cinza claro correspondem a adições efectuadas a partir de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ e os voltamogramas cíclicos

representados a cinza escuro correspondem a adições posteriores a partir de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$. A adição a partir da solução de catião mais concentrada origina os mesmos efeitos na resposta electroquímica, mas de forma mais acentuada: há um deslocamento para potenciais mais positivos dos processos anódicos e catódicos, assim como um aumento de intensidade de corrente. No final das adições o pico que aparecia a $E_{pa} \sim 0,17 \text{ V}$ surge a $E_{pa} = 0,49 \text{ V}$, o pico a $E_{pa} = 0,89 \text{ V}$ acaba por desaparecer e o novo pico que surge a $E_{pa} = 0,64 \text{ V}$ no final das adições, possui um valor de $0,77 \text{ V}$. Na parte catódica os picos que apareciam inicialmente a $E_{pc} = 0,17 \text{ V}$ e $0,58 \text{ V}$ deslocam-se para $E_{pc} = 0,50 \text{ V}$ e $0,70 \text{ V}$, respectivamente.

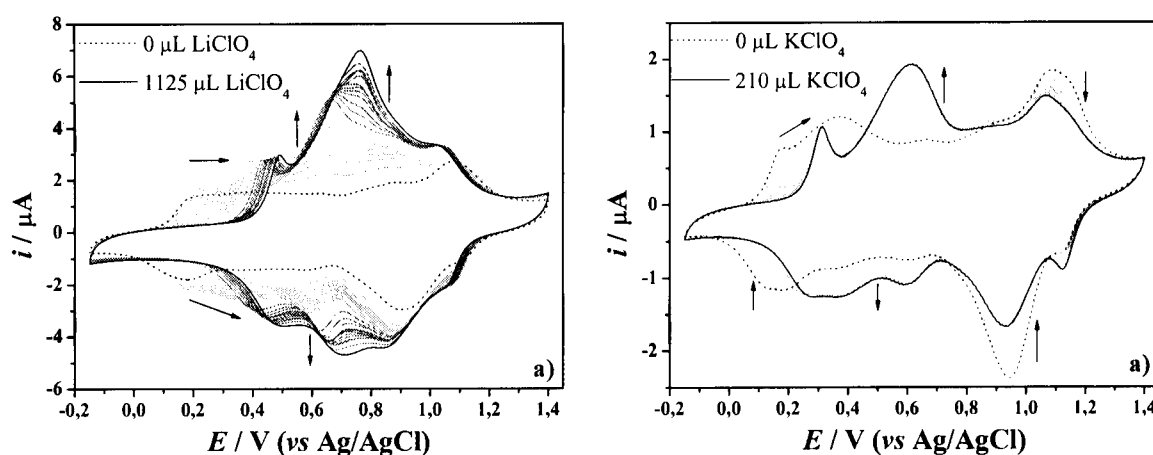


Figura 6.8: Voltamogramas cíclicos adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ a filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com $\Gamma = 14 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a) e $\Gamma = 10 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b) após adições sucessivas de 25 e 50 μL de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ em LiClO_4 () e 100 μL de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ () (a) e 10 e 50 μL de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em KClO_4 (b), a 4,0 mL de electrólito de suporte.

Mais uma vez estes resultados mostraram a importância da concentração de catião em solução na resposta electroquímica apresentada pelos filmes. O novo pico que surge a $E_{pa} = 0,64 \text{ V}$ pode ser usado como sonda de lítio no filme, embora o seu valor aumente ligeiramente com a espessura do filme e com o aumento da concentração de catião em solução.

Relativamente ao filme ao qual se fizeram adições de KClO_4 , Figura 6.8 b), as alterações verificadas nos voltamogramas cíclicos após a adição de catião potássio são semelhantes às alterações observadas para um filme idêntico na presença de catião lítio. A onda anódica que aparece na ausência de catião a $E_{pa} = 0,18 \text{ V}$ desloca-se para potenciais mais positivos e no final das adições possui um valor de potencial de $0,31 \text{ V}$, a onda a $E_{pa} = 0,37 \text{ V}$ diminui de intensidade de corrente com as sucessivas adições de catião e acaba por coalescer com a onda a $E_{pa} = 0,61 \text{ V}$ que aumenta de intensidade de corrente com o

aumento da concentração de cátion potássio em solução, e por fim, a onda a $E_{pa} = 1,08$ V diminui ligeiramente de intensidade de corrente. Na parte catódica dos voltamogramas cíclicos observa-se o deslocamento da onda a $E_{pc} = 0,16$ V para potenciais mais positivos atingindo o valor de potencial 0,28 V no final das adições, as ondas a $E_{pc} = 0,35$ V, $E_{pc} = 0,61$ V e $E_{pc} = 1,12$ V aumentam de intensidade de corrente e a onda a $E_{pc} = 0,94$ V diminui de intensidade de corrente ao longo das adições. Neste caso, o pico sonda de potássio no filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] surge a $E_{pa} = 0,61$ V, apresentando um valor inferior ao do pico sonda de potássio para as interfaces modificadas com filmes de Ni(II) ($E_{pa} \sim 0,8$ V).

Na Figura 6.9 apresenta-se a variação da intensidade de corrente dos novos picos a $E_{pa} \sim 0,6$ V em função do número de moles de cátion adicionado a filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com diferentes espessuras na presença de LiClO_4 , Figura 6.9 a) e na presença de KClO_4 , Figura 6.9 b).

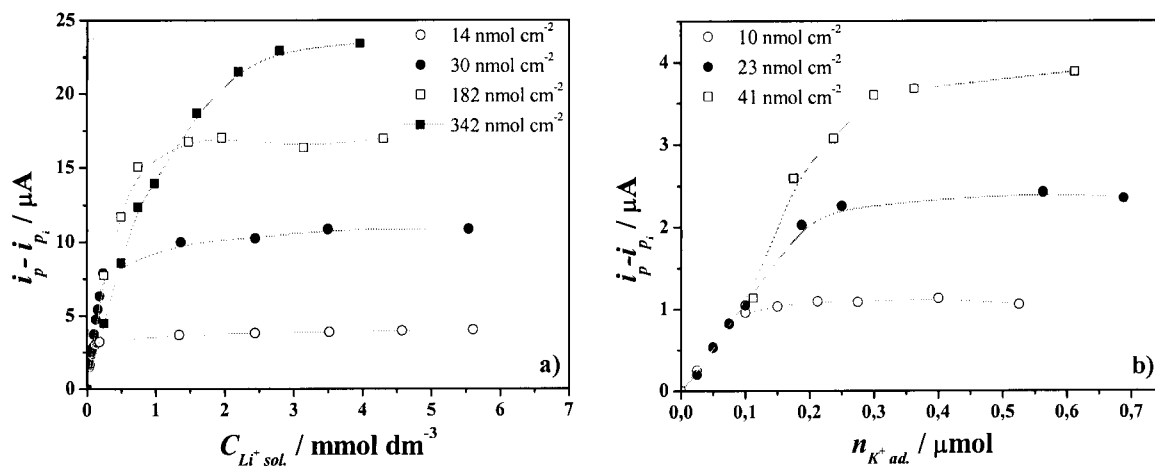


Figura 6.9: Variação da intensidade de corrente do pico a $E_{pa} \sim 0,6$ V de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com diferentes Γ , em função do número de moles de cátion adicionado a partir de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ ou $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{LiClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN (a) e de uma solução $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{KClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN (b).

Para todos os filmes observa-se um aumento da intensidade de corrente do pico sonda com o aumento de cátion em solução até um valor máximo que depende da espessura do filme e do número de moles de cátion em solução; esta situação é idêntica à observada para interfaces semelhantes na presença dos outros cátions e para as interfaces modificadas com filmes de Ni(II).

A alteração do comportamento electroquímico das interfaces modificadas com filmes de Cu(II) na presença dos cátions representativos estudados, Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+ , também sugere a existência de uma interação entre os cátions e a estrutura polimérica no

local receptor (pseudo coroa) existente nos filmes, dado que este local está próximo da região associada à electroactividade destes filmes, sistema fenil-O-Cu-O-fenil.^[106]

Na Figura 6.10 apresenta-se a representação da intensidade de corrente máxima registada para os diversos filmes na presença dos diferentes cátions em função do seu grau de cobertura electroactiva, Γ .

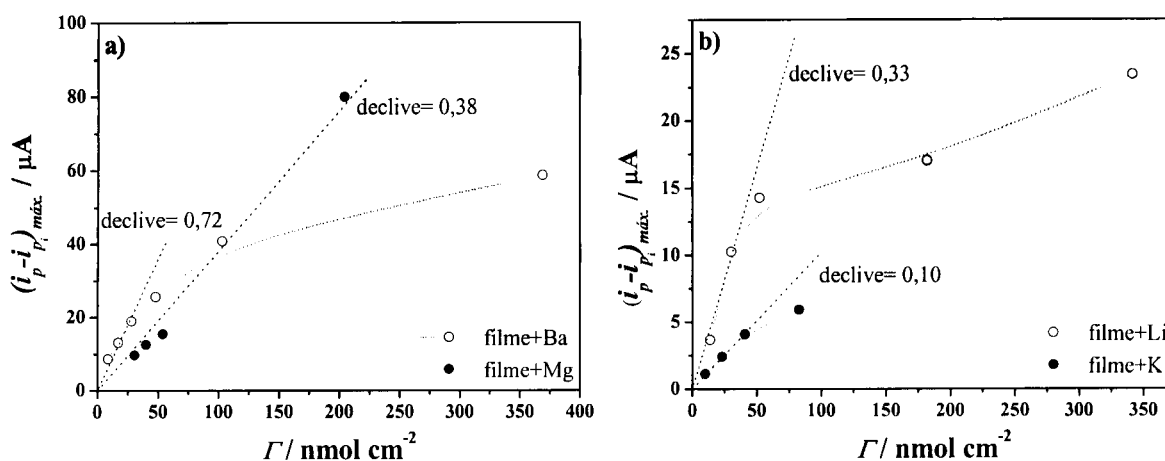


Figura 6.10: Valor máximo de intensidade de corrente do pico anódico usado na monitorização dos cátions em função do grau de cobertura electroactiva (Γ) dos filmes. (a) Filmes na presença de Ba^{2+} e Mg^{2+} e (b) filmes na presença de Li^+ e K^+ .

Observam-se declives diferentes para os filmes na presença dos diferentes cátions na seguinte ordem: $\text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{K}^+$, tal como se observou anteriormente para os filmes poliméricos de Ni(II). Considerando que a intensidade de corrente registada para cada uma das interfaces reflecte a quantidade de locais receptores ocupados pelos cátions, estes resultados sugerem que os filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] também são mais sensíveis aos cátions alcalino-terrosos do que aos cátions alcalinos, apresentando também uma maior sensibilidade para o catião bário e uma menor sensibilidade para o catião potássio.

Comparando com os resultados obtidos para as interfaces modificadas com filmes de Ni(II) pode-se concluir que os efeitos dos diferentes cátions são semelhantes, dado que os declives das representações são semelhantes para todos os cátions, à excepção do catião lítio que apresenta para os filmes de Cu(II) um declive de 0,33 e para os filmes de Ni(II) um declive de 0,15.

6.2- INFLUÊNCIA DA PSEUDO COROA NO PROCESSO DE RECONHECIMENTO

Avaliou-se igualmente o papel do local receptor existente na estrutura polimérica dos filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] no reconhecimento electroquímico. Para tal, preparam-se filmes a partir de um complexo semelhante sem a estrutura pseudo coroa, [Cu(saltMe)], e estudou-se o comportamento electroquímico por voltametria cíclica na presença dos cátions usados neste trabalho, Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+ . A preparação e caracterização dos filmes de poli[Cu(saltMe)] encontra-se descrita na literatura.^[106]

Assim, preparam-se filmes com 10 ciclos de varrimento de potencial em eléctrodos de Pt a partir de uma solução 1 mmol dm^{-3} [Cu(saltMe)]/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$. Transferiram-se os eléctrodos de Pt para soluções $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN isenta de complexo e acondicionaram-se os filmes por varrimento de potencial a $0,10 \text{ V s}^{-1}$. Adicionou-se de seguida $1,0 \text{ mL}$ de solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $Ba(ClO_4)_2$ / $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN à solução de electrólito de suporte presente na célula electroquímica ($4,0 \text{ mL}$) e registaram-se os voltamogramas cíclicos na presença do catião adicionado.

Na Figura 6.11 a) apresentam-se os voltamogramas cíclicos adquiridos ao filme de poli[Cu(saltMe)] na ausência e na presença de $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ $Ba(ClO_4)_2$. Como se pode observar, os voltamogramas são muito semelhantes verificando-se apenas um ligeiro deslocamento do início do processo de oxidação para potenciais mais positivos. Contudo, esta alteração não é comparável com as alterações observadas no comportamento electroquímico das interfaces de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na presença de catião bário.

Realizaram-se experiências idênticas com interfaces de poli[Cu(saltMe)] na presença de $Mg(ClO_4)_2$, $LiClO_4$ e $KClO_4$ e os voltamogramas cíclicos apresentam-se na Figura 6.11 b), c) e d) respectivamente, para os filmes na ausência e na presença dos referidos cátions.

Todos os voltamogramas registados na presença dos diferentes cátions são muito semelhantes aos registados para o filme na presença de catião bário, não se observando pois alterações significativas após a adição de catião. Estes resultados sugerem que a pseudo coroa existente na estrutura química do complexo é de facto responsável pelo reconhecimento químico dos cátions estudados, tal como se observou nos filmes de níquel(II).

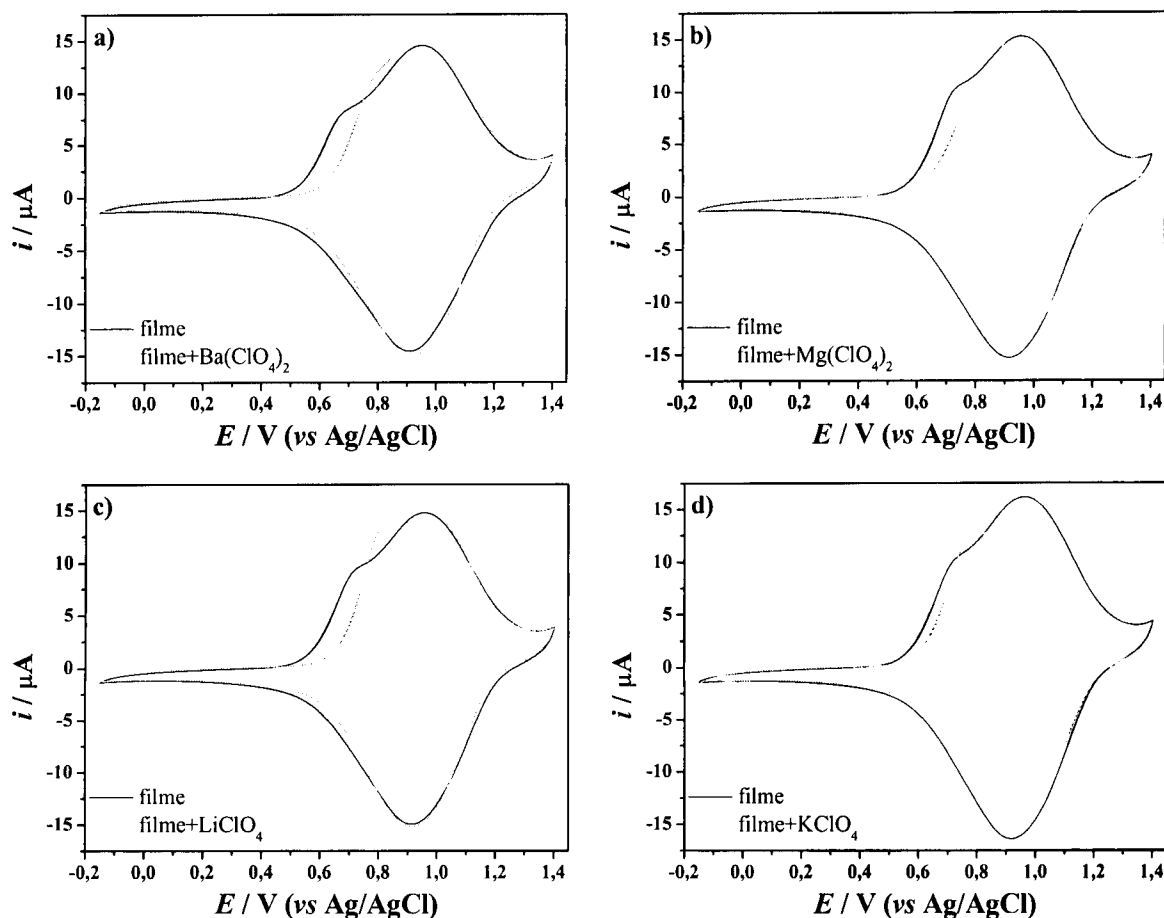


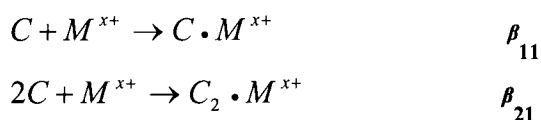
Figura 6.11: Voltamogramas cíclicos de filmes de poli[Cu(saltMe)] preparados com 10 ciclos de varrimento de potencial, adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN na ausência e na presença de $0,020 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (a), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (b), LiClO_4 (c) e KClO_4 (d).

6.3- PREPARAÇÃO DAS INTERFACES MODIFICADAS COM [Cu(3-MEOSALTME)] NA PRESENÇA DE CÁTIONS

Nesta secção pretende-se averiguar se ocorre formação de um filme electroactivo quando se faz a deposição a partir de soluções de complexo na presença de cátions (Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ba^{2+}). Como tal, o conhecimento do tipo de espécies presentes em solução, resultantes da interacção complexo/cátion, é fundamental.

6.3.1- Estudos de Reconhecimento em Solução

A complexação dos cátions Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+ pelo [Cu(3-MEOSALTME)] em solução, foi também estudada previamente^[100] por espectroscopia de ultravioleta-visível, à semelhança dos estudos efectuados para o complexo de Ni(II). Também para o complexo de [Cu(3-MEOSALTME)] se observaram os seguintes equilíbrios em solução:



em que C corresponde ao complexo livre, M^{x+} corresponde ao catião livre, $C \cdot M^{x+}$ corresponde à espécie complexo.catião 1:1 e $C_2 \cdot M^{x+}$ corresponde à espécies complexo.catião 2:1. Na Tabela 6.1 apresentam-se os logaritmos das constantes de estabilidade em solução obtidos para os equilíbrios acima representados.

Os valores das constantes de estabilidade para a espécie complexo:catião 1:1 em solução, mostram que a espécie $C \cdot \text{Mg}^{2+}$ possui a constante de estabilidade mais elevada e a espécie $C \cdot \text{Li}^+$ possui a menor constante de estabilidade, de acordo com a seguinte ordem: $C \cdot \text{Mg}^{2+} > C \cdot \text{Ba}^{2+} > C \cdot \text{Li}^+ > C \cdot \text{K}^+$. Relativamente às espécies complexo:catião 2:1, verifica-se novamente que os catiões do grupo II são os que apresentam as constantes mais elevadas, sendo neste caso o catião bário aquele que possui a constante mais elevada.

Tabela 6.1: Valores dos logaritmos das constantes de estabilidade globais β_{11} e β_{21} para o complexo $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ na presença dos catiões Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+ .

Complexo:Catião	$\log \beta_{11}$	$\log \beta_{21}$
$[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]:\text{Li}$	$4,22 \pm 0,21$	$7,73 \pm 0,03$
$\text{Poli}[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]:\text{K}$	$3,94 \pm 0,11$	$7,86 \pm 0,10$
$[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]:\text{Mg}$	$6,21 \pm 0,06$	$11,27 \pm 0,06$
$[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]:\text{Ba}$	$5,11 \pm 0,07$	$12,12 \pm 0,11$

A partir dos valores das constantes de estabilidade foram representados os diagramas de distribuição para as diferentes espécies em solução, para cada um dos catiões que se apresentam na Figura 6.12. Os diagramas são distintos para as soluções de complexo com catiões alcalino-terrosos e semelhantes no caso de solução de complexo com catiões alcalinos. Para uma solução de $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ na presença de catião bário verifica-se que, quando em solução existe uma proporção Ba^{2+} :complexo inferior a 0,35 a espécie predominante é sempre o C livre e que para uma proporção Ba^{2+} :complexo superior a 0,35, a espécie predominante é $C_2 \cdot \text{Ba}^{2+}$ e catião livre para uma proporção superior a 1:1. A espécie $C \cdot \text{Ba}^{2+}$ ocorre numa percentagem insignificante. Para uma solução de complexo na presença de catião magnésio observa-se uma distribuição diferente, a espécie C livre é predominante até à proporção Mg^{2+} :complexo igual a 0,5 e para proporções superiores a espécie predominante é $C \cdot \text{Mg}^{2+}$.

Para as soluções de complexo na presença de cátions alcalinos Li^+ e K^+ a espécie predominante é C livre até uma proporção $M^+:\text{complexo}$ próxima de 1 e cátion livre para proporções superiores; nestes casos a espécie C_2M^+ tem uma ocorrência pouco significativa e a espécie CM^+ só é predominante no caso de complexo com lítio em que lítio:complexo é superior a 1,6.

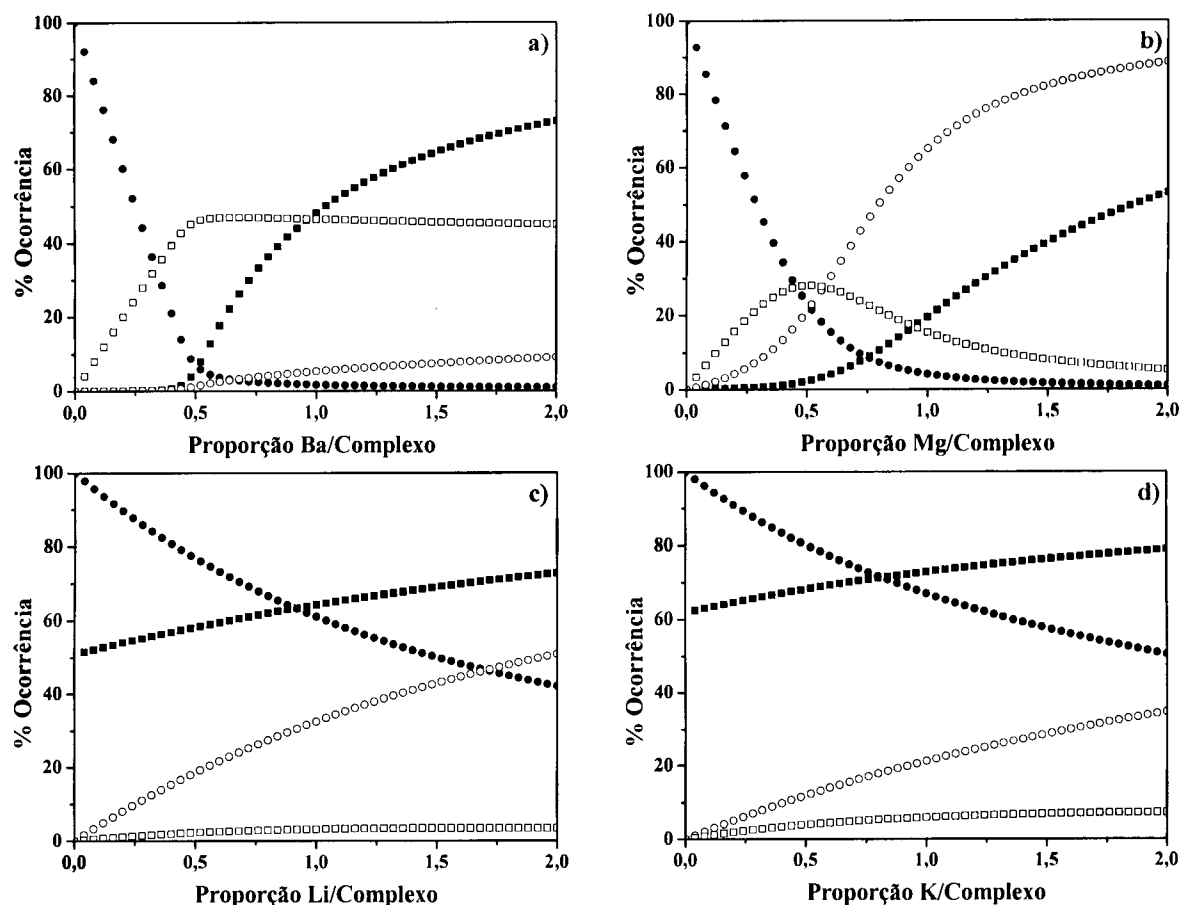


Figura 6.12: Representação da % de ocorrência das espécies em solução para o complexo [Cu(3-MeOsaltMe)] na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (a), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (b), LiClO_4 (c) e KClO_4 (d). (●) C livre, (○) CM^+ , (□) C_2M^+ e (■) M^+ livre.

6.3.2- Preparação de Filmes de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Cátions

Preparam-se soluções de complexo [Cu(3-MeOsaltMe)] na presença dos cátions Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ba^{2+} na proporção cátion:complexo em solução de 5:1; estas condições não estão representadas nos diagramas anteriores, mas serão equivalentes às condições cátion:complexo de 2:1. De seguida efectuaram-se os varrimentos potenciodinâmicos das soluções preparadas, $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ MClO}_4/1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ complexo}/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ com 1 ciclo, a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e obtiveram-se os voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 6.13.

Os voltamogramas cíclicos obtidos com 1 ciclo de varrimento de potencial das soluções do complexo de Cu(II) na presença de excesso de cátion são significativamente diferentes do voltamograma cíclico da solução de complexo na ausência de cátions. Na Tabela 6.2 apresentam-se os valores dos potenciais dos processos electroquímicos observados em cada um dos voltamogramas cíclicos.

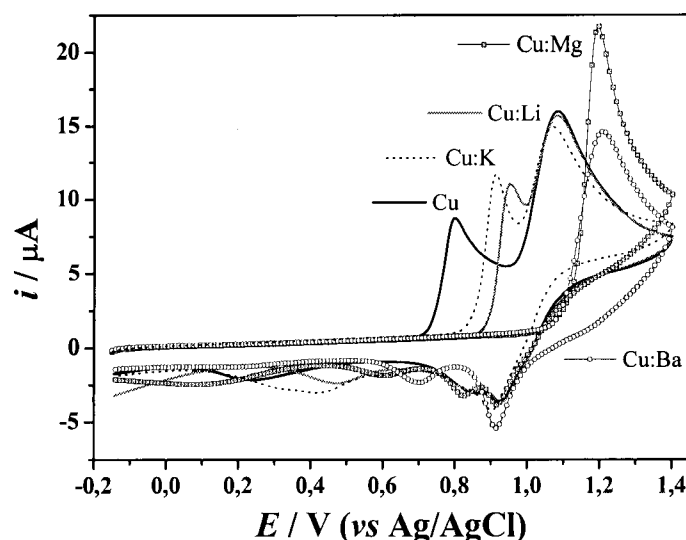


Figura 6.13: Voltamogramas cíclicos relativos ao varrimento potenciodinâmico com 1 ciclo a $0,10 \text{ V s}^{-1}$, de uma solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ MClO}_4/1 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ em que $M = \text{Ba}^{2+}$, Mg^{2+} ou Li^+ , no intervalo de potencial $-0,15$ a $1,4 \text{ V}$.

Tabela 6.2: Potencial de pico dos processos observados nos voltamogramas cíclicos adquiridos com um ciclo de varrimento de potencial a soluções de $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ na ausência e na presença de MClO_4 ($M = \text{Ba}^{2+}$, Mg^{2+} , Li^+ e K^+) na proporção cátion:complexo de 5:1.

	E_{paI}/ V	$E_{\text{paII}}/ \text{V}$	E_{pcI}/ V	$E_{\text{pcII}}/ \text{V}$	$E_{\text{pcIII}}/ \text{V}$
$[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$	0,800	1,085	0,235	0,855	0,925
$[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})] + \text{Ba}^{2+}$	-	1,215	0,700	-	0,915
$[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})] + \text{Mg}^{2+}$	-	1,200	0,600	0,820	0,915
$[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})] + \text{Li}^+$	0,955	1,085	0,470	0,855	0,930
$[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})] + \text{K}^+$	0,915	1,085	0,430		0,900

Os voltamogramas cíclicos da solução de complexo na presença dos cátions alcalinos Li^+ e K^+ , são os mais parecidos com o do complexo na ausência de cátions; observa-se apenas o deslocamento do primeiro pico anódico para potenciais mais positivos de $E_{\text{pa}} = 0,80 \text{ V}$, na ausência de cátions, para $E_{\text{pa}} = 0,95 \text{ V}$ e $0,91 \text{ V}$, na presença de lítio e potássio respectivamente, e um deslocamento do pico catódico a $E_{\text{pc}} = 0,24 \text{ V}$ para $E_{\text{pc}} =$

0,47 V e 0,43 V. Os voltamogramas cíclicos das soluções na presença de Mg^{2+} e Ba^{2+} apresentam diferenças mais significativas: o pico anódico do complexo a $E_{pa} = 0,80$ V desaparece observando-se apenas um pico anódico a potenciais mais positivos, $E_{pa} = 1,2$ V. Na parte catódica observa-se deslocamento da onda do complexo a $E_{pc} = 0,24$ V para $E_{pc} = 0,60$ V na presença de Mg^{2+} e $E_{pc} = 0,70$ V na presença de Ba^{2+} .

Após o varrimento potenciodinâmico com 1 ciclo, das diversas soluções de complexo na presença de cátions, transferiram-se os eléctrodos para uma solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ MClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ em que $M = Ba^{2+}, Mg^{2+}, Li^+$ ou K^+ e registaram-se os voltamogramas cíclicos a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$, que se apresentam na Figura 6.14.

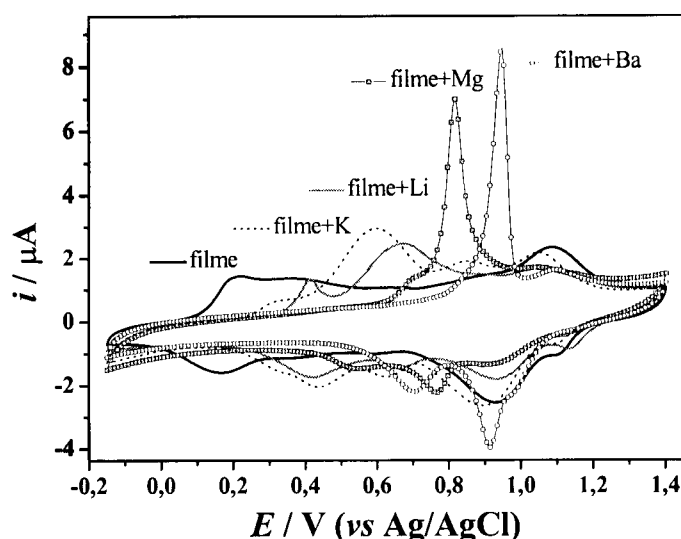


Figura 6.14: Voltamogramas cíclicos dos eléctrodos de Pt resultantes do varrimento de soluções de complexo na presença de catião, Figura 6.15, adquiridos a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ em soluções $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ MClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ e no mesmo intervalo de potencial.

A existência de processos faradaicos mostra que houve a formação de um filme electroactivo à superfície dos eléctrodos de Pt, tal como se tinha observado para a solução de complexo na ausência de cátions e à semelhança do observado para o complexo de Ni(II) na presença de cátions. A resposta electroquímica é distinta da observada na ausência de cátions, sendo a diferença mais acentuada no caso dos filmes resultantes da solução de complexo na presença dos cátions alcalino-terrosos; observam-se neste caso picos intensos e estreitos nos voltamogramas cíclicos destes filmes.

O voltamograma cíclico do filme preparado e caracterizado na presença de cátions alcalinos (Li^+ e K^+) é semelhante ao voltamograma cíclico do filme na ausência de cátions, mas com alguns dos processos deslocados para potenciais mais positivos nomeadamente: o

pico a $E_{pa} = 0,42$ V e $0,32$ V para o lítio e potássio, respectivamente, aparecia a $E_{pa} = 0,22$ V e o pico a $E_{pc} = 0,42$ V e $0,43$ V aparecia a $E_{pc} = 0,17$ V. Existe um novo pico a $0,68$ V e $0,60$ V que deverá corresponder ao pico sonda do cátion lítio e potássio no filme, dado que foi também observado anteriormente em filmes após a adição de cátions.

Tabela 6.3: Potencial de pico dos processos electroquímicos observados nos filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparados na presença de $MClO_4$ ($M = Ba^{2+}$, Mg^{2+} e Li^+) na proporção complexo:cátion de 1:5.

	E_{paI} / V	E_{paII}	E_{paIII}	E_{paIV}	E_{pcI}	E_{pcII}	E_{pcIII}	E_{pcIV}
Filme	0,220	0,365	0,640	1,085	0,170	0,350	0,595	0,930
Filme + Ba^{2+}	-	-	0,950	1,100	-	0,705	0,915	0,980
Filme + Mg^{2+}	-	0,705	0,820	1,045	0,540	0,765	0,910	1,125
Filme + Li^+	0,415	0,675	0,885	1,060	0,420	0,665	0,935	1,185
Filme + K^+	0,320	0,600	0,850	1,050	0,430	0,625	0,890	1,100

Os voltamogramas cíclicos resultantes dos filmes preparados e caracterizados na presença de bário e magnésio apresentam um menor número de processos electroquímicos quando comparados com o voltamograma cíclicos do filme na ausência de cátions e um pico anódico intenso e estreito a $E_{pa} = 0,82$ V para o cátion magnésio e $E_{pa} = 0,95$ V para o cátion bário. Estes picos também correspondem aos picos sonda destes cátions em filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)].

Determinaram-se os valores do número de oxidação, n , através do modelo descrito no Capítulo 2 para os filmes acima descritos preparados com 1 ciclo na presença dos cátions Li^+ , Mg^{2+} ou Ba^{2+} na razão complexo:cátion de 1:5 e os valores apresentam-se na Tabela 6.4.

Verifica-se que os valores de n calculados permanecem praticamente inalterados para os filmes na presença dos diferentes cátions comparativamente com o valor de n dos filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparados na ausência de cátions. Isto significa que o processo de oxidação do filme não sofre alterações significativas na presença dos cátions e que continua a ser um processo de oxidação baseado no ligando.

Tabela 6.4: Grau de oxidação dos eléctrodos modificados preparados e caracterizados na presença de cátions alcalinos (Li^+) e alcalino-terrosos (Ba^{2+} e Mg^{2+}) na proporção complexo:cátion de 1:5 e na proporção 1:1 no caso particular de filmes na presença de cátion bário.

Filme	$\frac{Q_{pol}}{Q_{filme}}$	n	σ_n
Poli[Cu(3-MeOsaltMe)]	7,84	0,30	0,04
Poli[Cu(3-MeOsaltMe)]:Li 1:5	9,25	0,24	0,02
Poli[Cu(3-MeOsaltMe)]:K 1:5	8,02	0,28	0,02
Poli[Cu(3-MeOsaltMe)]:Mg 1:5	7,03	0,34	0,04
Poli[Cu(3-MeOsaltMe)]:Ba 1:5	7,98	0,29	0,03

6.3.3- Influência da Concentração de Catiões M^{2+} na Deposição dos Filmes

Nesta secção utilizaram-se apenas os catiões do grupo II, Mg^{2+} e Ba^{2+} , para estudar a influência da concentração de catião em solução na formação de filmes a partir de soluções de complexo com catiões.

Para tal, preparam-se soluções de complexo [Cu(3-MeOsaltMe)] com diferentes proporções de bário:complexo em solução nomeadamente 0,5:1 e 5:1 e efectuou-se o varrimento potenciodinâmico com 50 ciclos num eléctrodo de Pt a uma velocidade de varrimento de potencial de $0,10 \text{ V s}^{-1}$. Na Figura 6.15 apresentam-se os voltamogramas cíclicos registados para os casos de defeito de bário em solução (proporção bário:complexo de 0,5:1) e excesso de bário em solução (proporção bário:complexo de 5:1). De acordo com os diagramas de distribuição a espécie predominante em solução é para ambos os casos $C_2.Ba^{2+}$.

Verifica-se em ambos os casos um aumento da intensidade de corrente ao longo dos 50 ciclos de varrimento de potencial, que é mais significativo no caso do varrimento da solução de complexo com excesso de bário. Os voltamogramas cíclicos apresentam também ondas alargadas, no caso da solução com defeito de bário, e bandas mais estreitas no caso a solução com excesso de bário. O aumento contínuo da intensidade de corrente ao longo dos ciclos de varrimento de potencial é indicativo da deposição de um filme electroactivo em ambos os casos.

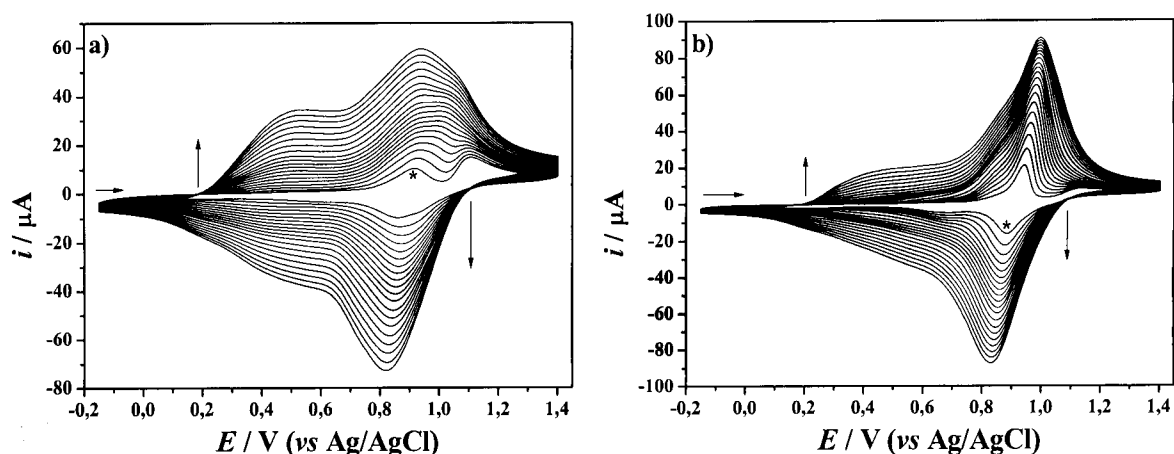


Figura 6.15: Voltamogramas cíclicos relativos ao varrimento potenciodinâmico com 50 ciclos de uma solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (a) ou $0,5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (b)/ $1 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ / $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ adquiridos a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e no intervalo de potencial $-0,15$ a $1,4 \text{ V}$. * Primeiro ciclo de varrimento de potencial.

Para avaliar a quantidade de filme electroactivo depositado à superfície do eléctrodo de Pt após os 50 ciclos de varrimento de potencial, transferiram-se os eléctrodos para uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ isenta de catião e efectuou-se o varrimento potenciodinâmico com 20 ciclos a uma velocidade de varrimento de $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e no mesmo intervalo de potencial usado na deposição, Figura 6.16.

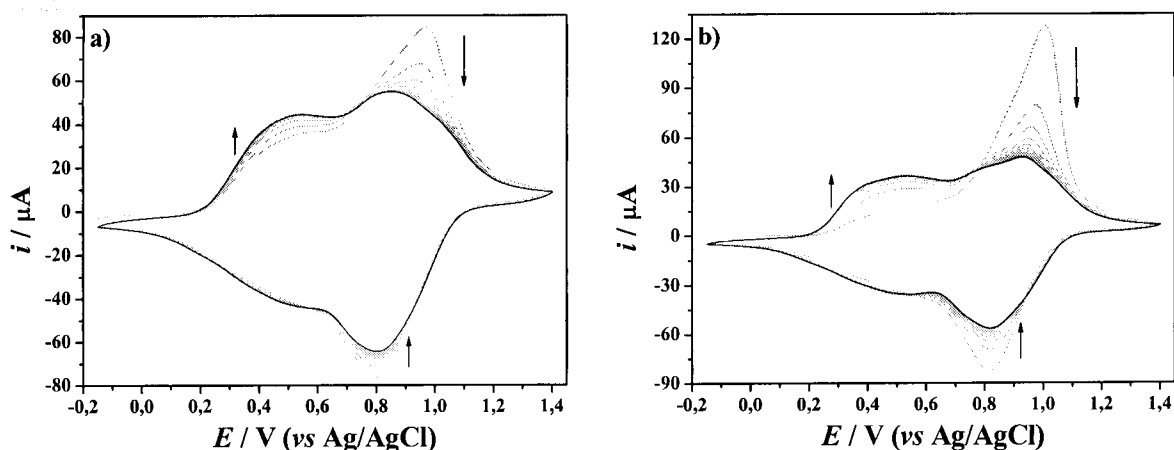


Figura 6.16: Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ das interfaces modificadas por varrimento potenciodinâmico de solução de complexo com diferentes concentrações de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$: $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ (a) e 5 mmol dm^{-3} (b).

Nos voltamogramas cíclicos de ambas as interfaces modificadas é possível observar o pico usado para a monitorização do catião bário nos filmes de $\text{Cu}(\text{II})$, a $E_{\text{pa}} \sim 1,0 \text{ V}$, que vai diminuindo de intensidade de corrente ao longo dos ciclos de varrimento de potencial.

Estes resultados indicam que durante a deposição o catião fica no interior do filme, à semelhança do observado para os filmes de Ni(II) preparados na presença de bário.

Quando se preparou um filme a partir de uma solução de complexo na presença de catião magnésio (mesmas proporções catião:complexo, 0,5:1 e 5:1) observou-se um comportamento idêntico: um aumento de intensidade de corrente ao longo dos 50 ciclos de varrimento de potencial e a perda do pico sonda de magnésio do filme durante o varrimento numa solução de electrólito de suporte isenta de catião.

Na Figura 6.17 a) apresentam-se os voltamogramas cíclicos finais para cada um dos eléctrodos preparados com defeito de bário em solução (na proporção de 0,5:1) e excesso de bário em solução (na proporção 5:1); apresenta-se também o voltamograma cíclico de um filme preparado em condições idênticas na ausência de catiões.

Os voltamogramas cíclicos registados são semelhantes, no que respeita aos processos electroquímicos, mas diferem na intensidade de corrente: os voltamogramas cíclicos resultantes dos filmes preparados na presença de bário apresentam uma intensidade de corrente menor, que é mais significativa para o caso excesso de bário em solução.

Na figura 6.17 b) encontra-se representada a carga envolvida no processo anódico dos voltamogramas cíclicos apresentados na Figura 6.17 a) onde se observa uma ligeira diminuição da carga anódica dos filmes preparados na presença de bário, 5% na interface preparada com defeito de bário e 20% na interface preparada com excesso de bário.

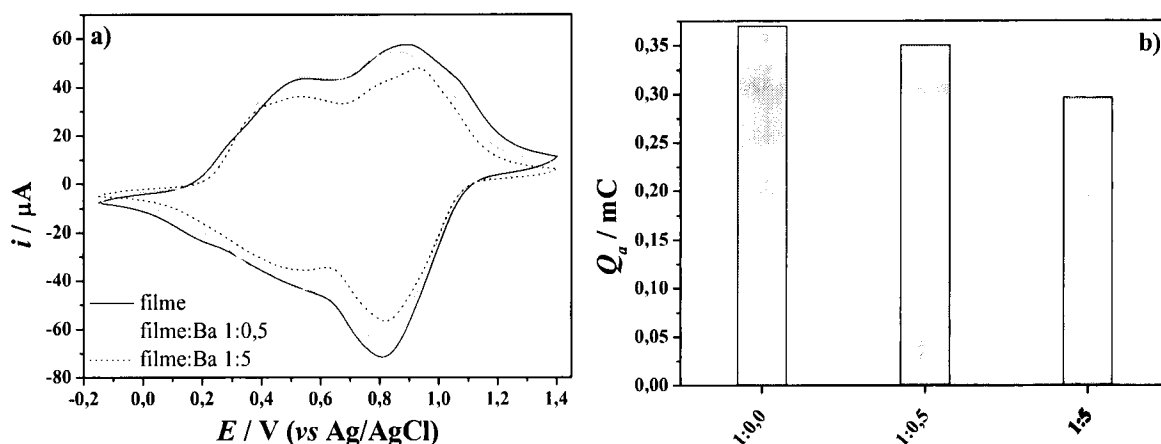


Figura 6.17: (a) Voltamogramas cíclicos dos filmes resultantes da Figura 6.15 adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN isenta de catião. (b) Carga anódica dos respectivos voltamogramas cíclicos.

Estes resultados são diferentes dos observados em estudos idênticos para filmes de Ni(II) que apresentaram uma diminuição de 75% e 90 % para os filmes preparados na presença de bário nas proporções 1:0,6 e 1:5, respectivamente.

Preparam-se ainda filmes na presença de bário ou magnésio nas proporções catião:complexo em solução de 0,5:1 e 5:1 com diferente número de ciclos de varrimento de potencial e registaram-se os voltamogramas cíclicos em solução 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN isenta de catião. Na Figura 6.18 encontra-se representada a carga anódica dos voltamogramas cíclicos dos filmes preparados com diferente número de ciclos de varrimento de potencial para o caso de defeito de catião em solução (na proporção catião:complexo de 0,5:1), Figura 6.18 a) e para o caso de excesso de catião em solução (na proporção catião:complexo de 5:1), Figura 6.18 b).

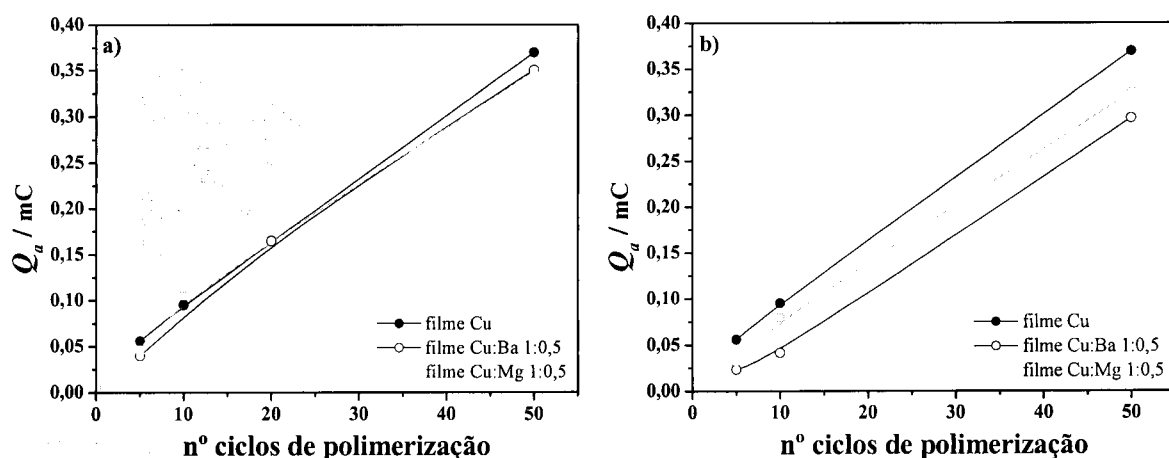


Figura 6.18: Perfil da carga anódica apresentada pelos filmes de Cu(II) preparados na ausência e na presença de Ba(ClO₄)₂ e Mg(ClO₄)₂ na proporção 1:0,5 (a) e 1:5 (b).

Observa-se que os filmes preparados na presença de defeito de bário ou magnésio, possuem um comportamento idêntico ao dos filmes preparados na ausência de cátions; a carga envolvida no processo de oxidação é semelhante para todos os filmes. No caso dos filmes preparados com excesso de bário ou magnésio, verifica-se uma ligeira diminuição da carga anódica, no entanto a tendência observada é semelhante à apresentada para os filmes preparados na ausência de cátions ou seja, aumenta com o número de ciclos usados na deposição. Estes resultados são distintos dos obtidos para os filmes de Ni(II) onde se verificou uma diminuição da eficiência de deposição na presença de bário a partir de uma proporção em solução de 0,6:1, situação que poderá estar relacionada com a presença de menor percentagem de espécie complexo:cátion 1:1.

6.4- REMOÇÃO DOS CÁTIONS DOS FILMES POLIMÉRICOS DE POLI[Cu(3-MEOSALTME)]

À semelhança do estudo efectuado para as interfaces com filmes de Ni(II) também se pretende avaliar a capacidade de reutilização das interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] no processo de reconhecimento electroquímico de cátions representativos.

Na Figura 6.19 apresentam-se voltamogramas cíclicos de diversos filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] que estiveram previamente mergulhados em soluções contendo os cátions Li^+ , K^+ , Mg^{2+} ou Ba^{2+} , adquiridos a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN isenta de cátions.

Observa-se em todos os casos uma diminuição de intensidade de corrente do pico anódico usado como sonda do cátion no filme, o aumento de intensidade de corrente dos restantes processos electroquímicos, assim como deslocamentos de determinadas ondas voltamétricas. Ao fim de alguns ciclos de varrimento de potencial (tipicamente 20 ciclos) observa-se um voltamograma cíclico repetível.

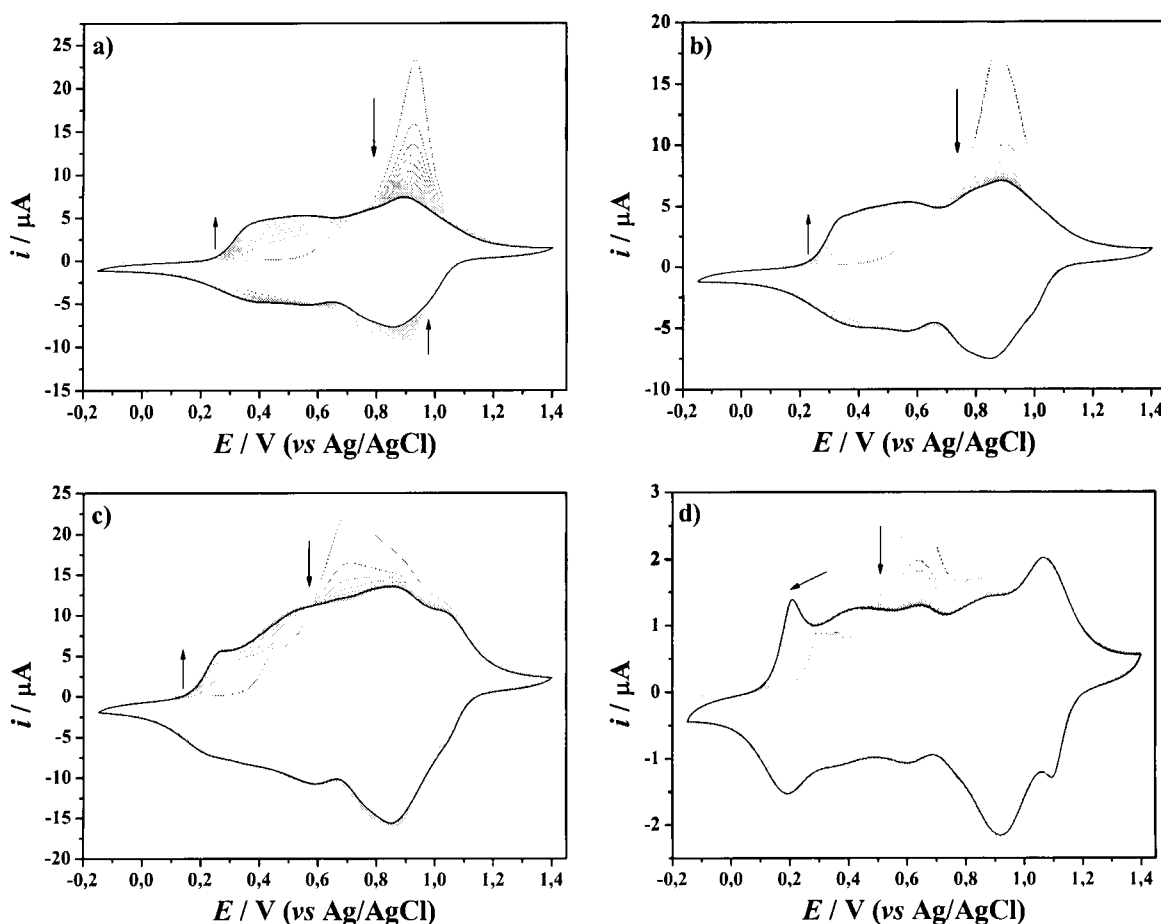


Figura 6.19: Voltamogramas cíclicos adquiridos numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] que estiveram previamente mergulhados em soluções contendo os diferentes cátions; $0,35 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ($\Gamma = 45 \text{ nmol cm}^{-2}$) (a), $6,98 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ($\Gamma = 40 \text{ nmol cm}^{-2}$) (b), $0,30 \text{ mmol dm}^{-3}$ LiClO_4 ($\Gamma = 89 \text{ nmol cm}^{-2}$) (c) e $0,13 \text{ mmol dm}^{-3}$ KClO_4 ($\Gamma = 10 \text{ nmol cm}^{-2}$) (d).

Para avaliar as alterações introduzidas nos voltamogramas cíclicos após o varrimento em solução de electrólito de suporte apresenta-se na Figura 6.20 os voltamogramas cíclicos dos filmes apresentados na Figura 6.19 antes da adição de catião, na presença de catião e após varrimento em solução de electrólito de suporte. Observa-se que o voltamograma cíclico obtido por varrimento em solução de electrólito de suporte é semelhante ao voltamograma cíclico do filme inicial, apresentando ligeiras diferenças de intensidade de corrente e alguns deslocamentos de potencial de pico de alguns processos. Estes resultados mostram que é possível remover os cátions dos filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] por varrimento em electrólito de suporte.

Foram adicionados posteriormente cátions aos mesmos filmes, tendo-se verificado que as propriedades de reconhecimento permanecem, ou seja o processo de reconhecimento é completamente reversível.

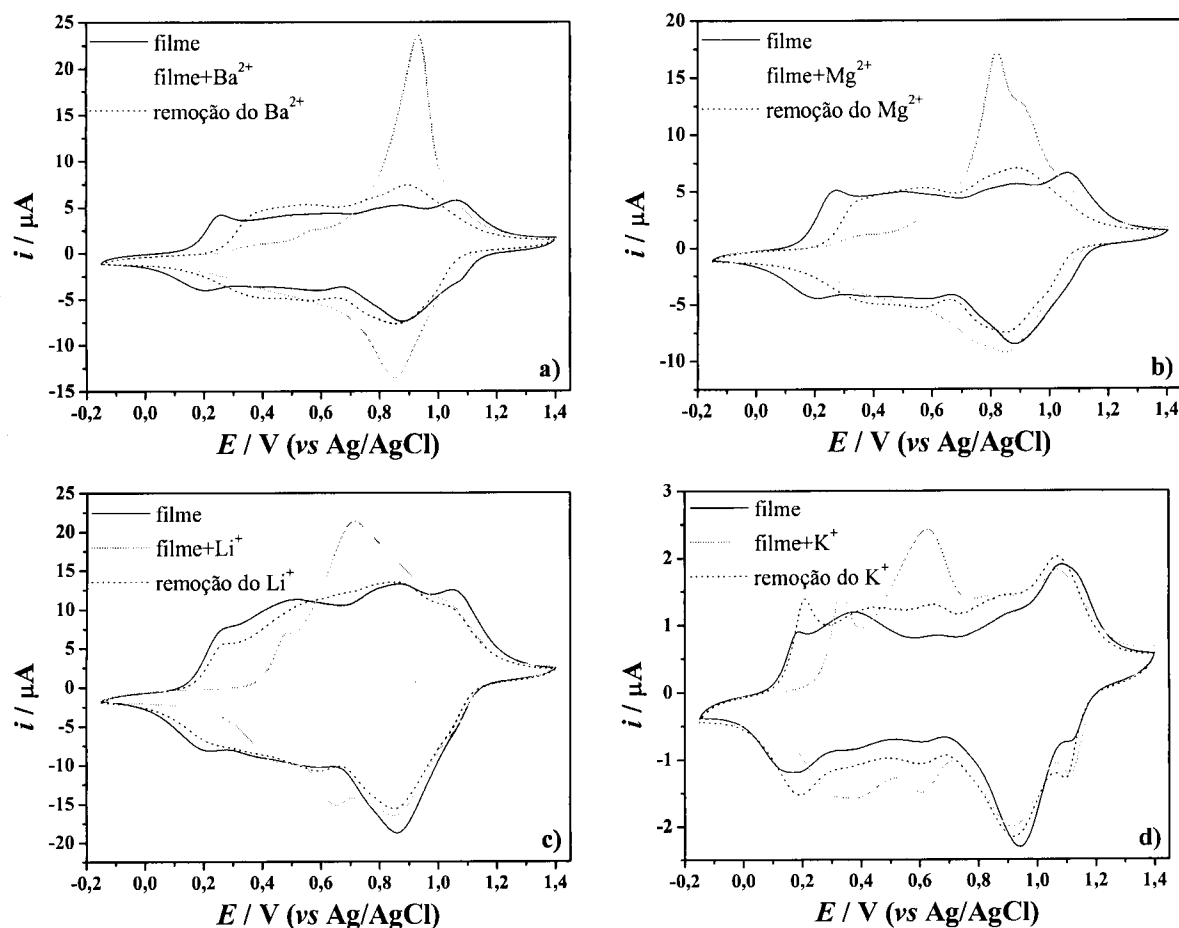


Figura 6.20: Voltamogramas cíclicos dos filmes poliméricos apresentados na Figura 6.18, adquiridos na ausência de cátions metálicos, na presença de cátions metálicos e após remoção dos cátions por varrimento em solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN .

6.5- DINÂMICA DO PROCESSO DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA NAS INTERFACES DE POLI[Cu(3-MEOSALTME)] NA PRESENÇA DE CÁTIONS

De seguida descreve-se o estudo efectuado aos filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparados com diferentes espessuras, para avaliar o transporte de carga na presença dos cátions alcalinos Li^+ e K^+ e alcalino-terrosos Mg^{2+} e Ba^{2+} .

Na Figura 6.21 apresenta-se a título exemplificativo os voltamogramas cíclicos de filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparados com 1 ciclo, Figura 6.21 a₁ e a₂, e 50 ciclos de varrimento de potencial, Figura 6.21 b₁ e b₂, adquiridos na presença de 7,6 mmol dm⁻³ e 13,0 mmol dm⁻³ de Ba(ClO₄)₂, respectivamente.

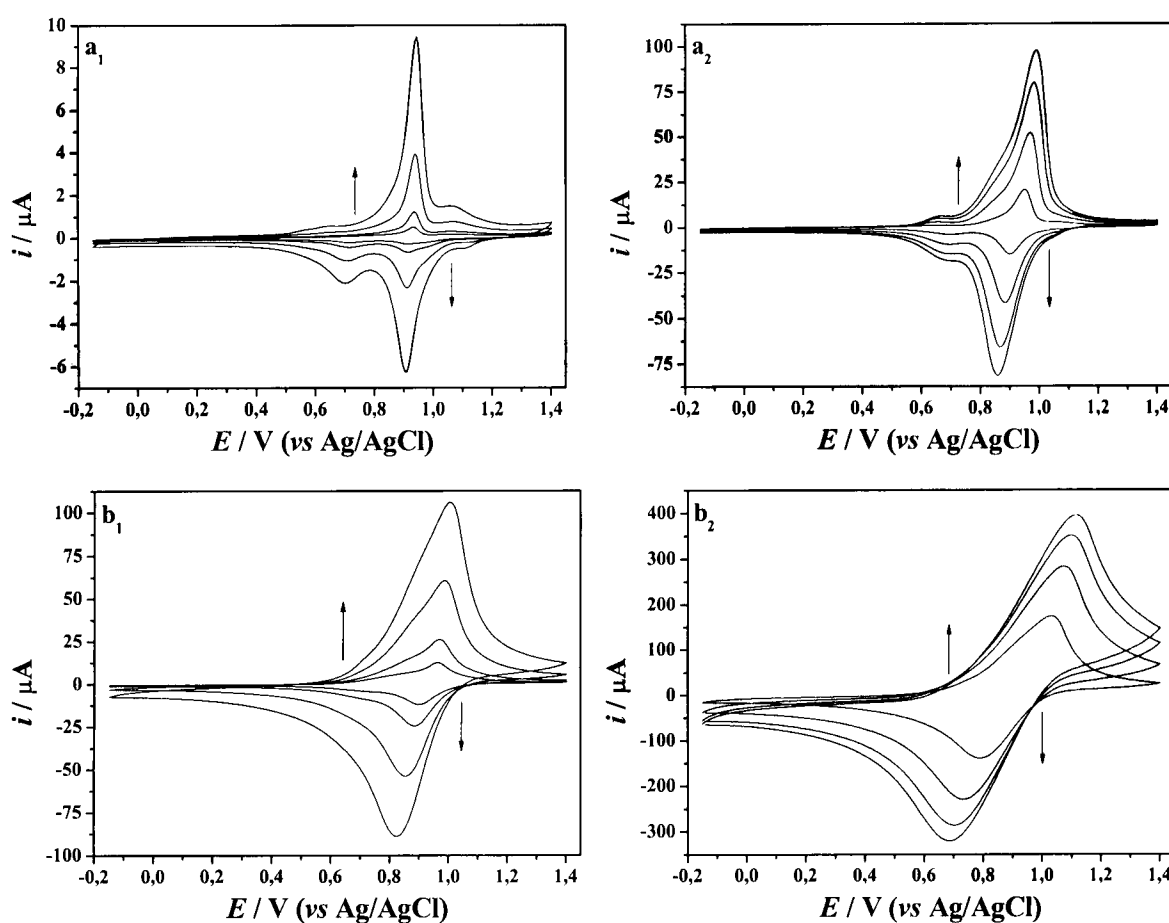


Figura 6.21: Voltamogramas cíclicos de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparadas com 1 ciclo, $\Gamma = 8,7 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a), e 50 ciclos, $\Gamma = 369 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b), adquiridos numa solução 7,6 mmol dm⁻³ (a) e 13 mmol dm⁻³ (b) Ba(ClO₄)₂/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN a várias velocidades de varrimento: 0,01, 0,02, 0,05 e 0,10 V s⁻¹ (a₁, b₁); 0,20, 0,50, 0,80 e 1,0 V s⁻¹ (a₂, b₂).

Os voltamogramas cíclicos do filme preparado com 1 ciclo de varrimento de potencial, $\Gamma = 8,7 \text{ nmol cm}^{-2}$, mostram que o potencial dos picos anódico e catódico do processo electroquímico mais intenso quase não varia em todo o intervalo de velocidades

de varrimento estudado, compreendido entre 1,0 e 0,01 V s^{-1} , e o logaritmo da intensidade de corrente destes picos varia linearmente com o logaritmo da velocidade de varrimento de potencial apresentando um declive unitário, como se pode verificar na Figura 6.22 a_1 e a_2 , respectivamente. Estes resultados são semelhantes aos apresentados por filmes idênticos de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na ausência de cátions e indicam que o transporte de carga é controlado cineticamente nestas condições.^[172] Este comportamento é típico de uma monocamada depositada à superfície de um eléctrodo e como tal o filme comporta-se como um filme fino.

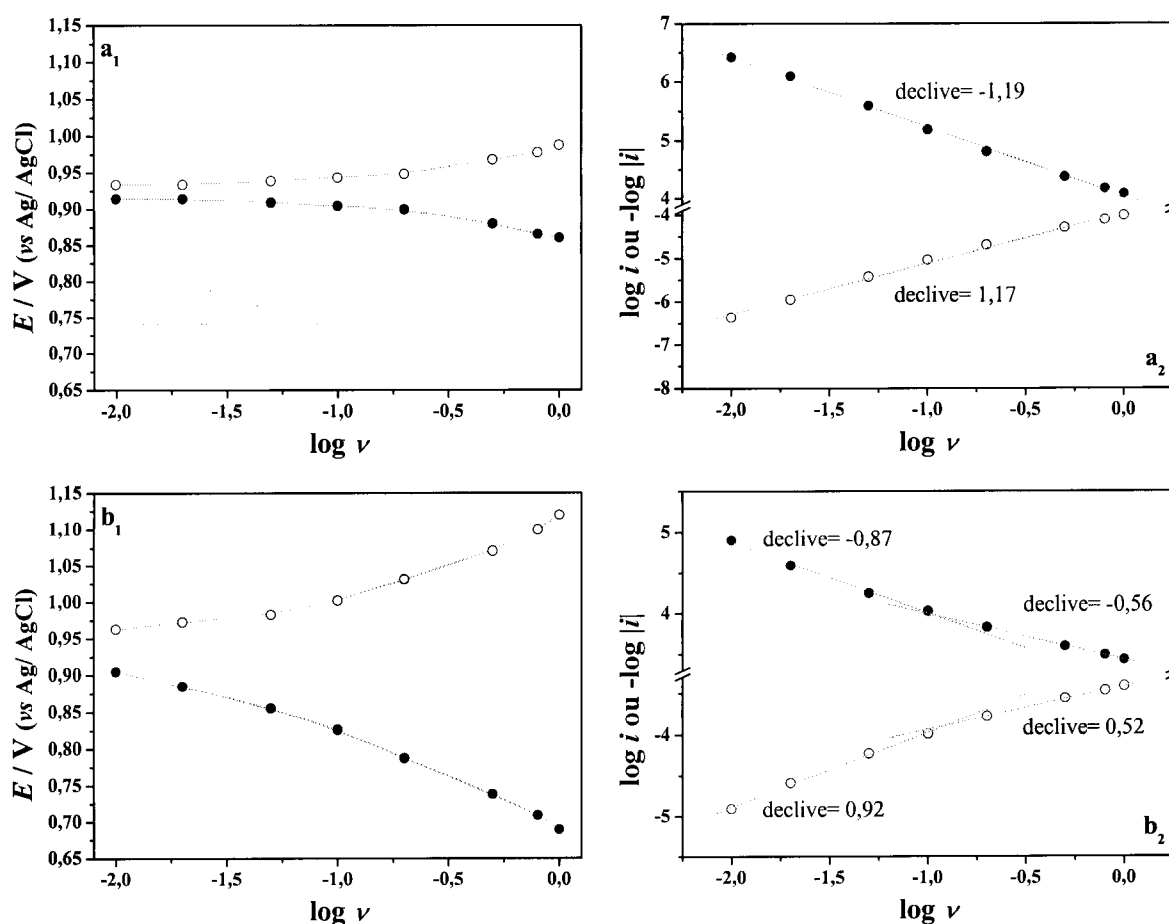


Figura 6.22: Estudos dinâmicos das interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na presença de bário, referentes à Figura 6.23. (a_1 , b_1) Representação de E_a e E_c vs $\log \nu$ e (a_2 , b_2) representação de $\log i_a$ e i_c vs $\log \nu$.

Para o filme preparado com 50 ciclos de varrimento de potencial, $\Gamma = 369 \text{ nmol cm}^{-2}$, observa-se um afastamento dos picos anódico e catódico do processo electroquímico mais intenso com a variação da velocidade de varrimento, Figura 6.21 b_1 e b_2 . O pico anódico desloca-se para potenciais mais positivos e o pico catódico desloca-se para potenciais menos positivos com o aumento da velocidade de varrimento de potencial,

como se pode também observar na representação E vs $\log v$ apresentada na Figura 6.22 b₁. Neste caso, o logaritmo da intensidade de corrente varia linearmente com o logaritmo da velocidade de varrimento, Figura 6.22 b₂, apresentando um declive de aproximadamente 0,9 para baixas velocidades de varrimento de potencial (entre 0,01 e 0,10 V s⁻¹). Para velocidades de varrimento superiores a 0,10 V s⁻¹, o declive da representação $\log i$ vs $\log v$ varia para 0,5. Este comportamento indica que há uma mudança no processo do transporte de carga, de um controlo misto, a velocidades de varrimento mais baixas, para um controlo por difusão, para as velocidades de varrimento mais elevadas.^[172] O filme mais espesso apresenta assim um comportamento diferente do filme fino acima descrito e também de filmes caracterizados na ausência de catiões (Capítulo 4), já que nestes não se observa o comportamento de difusão.

Também foi efectuado o estudo a filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na presença de Mg(ClO₄)₂; os resultados encontram-se resumidos na Tabela 6.6 apresentada mais à frente. O comportamento apresentado pelos filmes na presença de catião magnésio é semelhante ao apresentado por filmes idênticos na presença do catião bário.

Na Figura 6.23 apresenta-se a título exemplificativo, os voltamogramas cíclicos relativos a filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com diferentes espessuras, adquiridos na presença de LiClO₄.

O filme mais fino apresentado na Figura 6.23 a₁ e a₂, preparado com 5 ciclos de varrimento de potencial, $\Gamma = 30$ nmol cm⁻², apresenta um comportamento semelhante ao observado para o filme fino na presença de bário e magnésio, assim como de um filme idêntico na ausência de catiões. Os potenciais do pico anódico e catódico do processo electroquímico mais intenso variam pouco com a velocidade de varrimento de potencial, Figura 6.24 a₁, e o logaritmo da intensidade de corrente dos referidos picos apresentam um comportamento linear com o logaritmo da velocidade de varrimento de potencial com um declive unitário, Figura 6.24 a₂. O transporte de carga é, por isso, controlado cineticamente e este filme na presença de catião lítio comporta-se como uma monocamada.

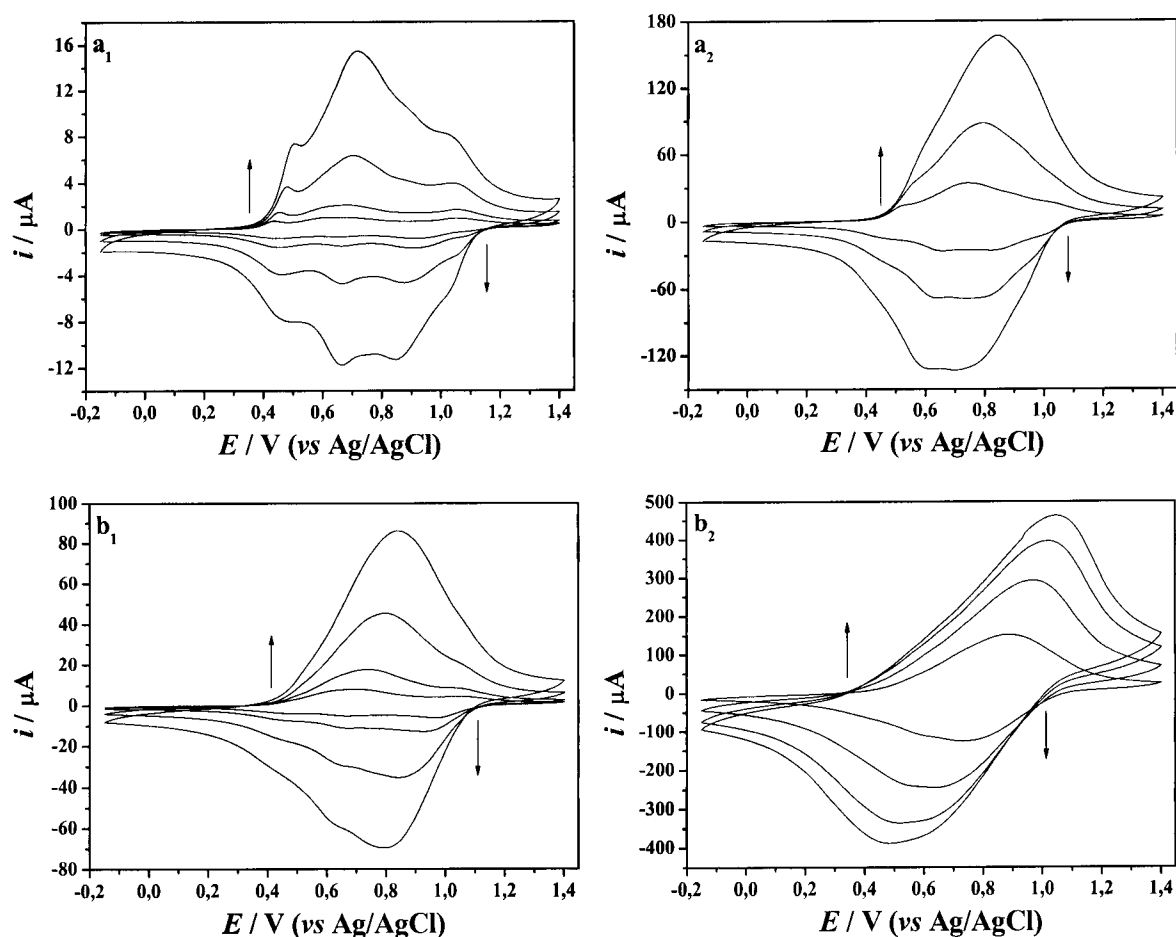


Figura 6.23: Voltamogramas cíclicos de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparadas com 5 ciclos, $\Gamma = 30 \text{ nmol cm}^{-2}$ (a), e 50 ciclos, $\Gamma = 342 \text{ nmol cm}^{-2}$ (b), adquiridos numa solução 4,5 mmol dm^{-3} (a) e 5,1 mmol dm^{-3} (b) $\text{LiClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN a várias velocidades de varrimento: 0,01, 0,02, 0,05 e 0,10 V s^{-1} (a₁, b₁); 0,20, 0,50, 0,80 e 1,0 V s^{-1} (a₂, b₂).

Para o filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] apresentado na Figura 6.23 b₁ e b₂ com $\Gamma = 342 \text{ nmol cm}^{-2}$, observa-se nos voltamogramas cíclicos e na representação E vs $\log v$ da Figura 6.24 b₁ um afastamento dos picos anódico e catódico mais intensos à medida que aumenta a velocidade de varrimento de potencial. A representação de $\log i$ vs $\log v$ da Figura 6.24 b₂ para os referidos picos mostra uma variação linear com dois declives: para velocidades de varrimento inferiores a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ o declive é unitário e para velocidades de varrimento superiores o declive diminui para um valor compreendido entre 0,6 e 0,7. Esta situação indica que ocorre uma mudança de comportamento do transporte de carga de um controlo cinético, a baixas velocidades de varrimento, para um controlo misto a velocidades de varrimento mais elevadas. Contrariamente ao observado para filmes semelhantes caracterizados na presença dos cátions alcalino-terrosos, não ocorre controlo tipicamente por difusão em filmes na presença de catião lítio.

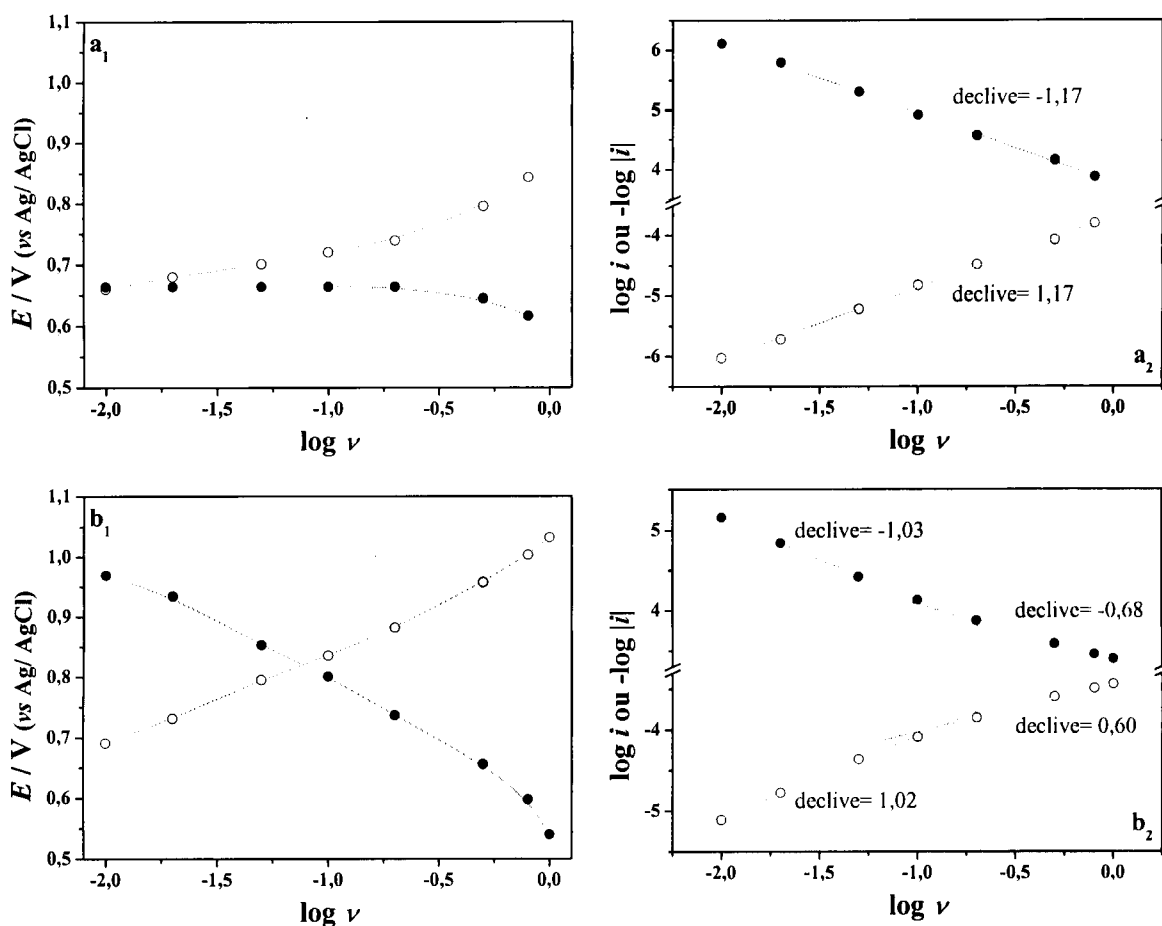


Figura 6.24: Estudos dinâmicos das interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na presença de lítio, referentes à Figura 6.25. (a_1 , b_1) Representação de E_a e E_c vs $\log \nu$ e (a_2 , b_2) representação de $\log i_a$ e i_c vs $\log \nu$.

Os filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na presença de cátion potássio apresentam um comportamento de transporte de carga semelhante ao observado para os filmes na presença de lítio e os resultados encontram-se resumidos na Tabela 6.8.

Nas Tabelas 6.5 a 6.8 apresentam-se os valores dos declives da representação $\log i$ vs $\log \nu$ assim como os valores das velocidades às quais ocorre mudança no processo de transporte de carga (velocidade crítica, v_c), relativos a diversas interfaces modificadas com filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparados com diferentes espessuras e na presença do diferentes cátions estudados, Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+ .

Tabela 6.5: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de Ba(ClO₄)₂.

nº ciclos de varrimento	$\Gamma / \text{nmol cm}^{-2}$	declives ($d \log i_p / d \log v$)					
		anódico			Catódico		
		baixo v	alto v	$vc_a / \text{V s}^{-1}$	baixo v	alto v	$vc_c / \text{V s}^{-1}$
1	8,7	1,17	1,17	-	1,19	1,19	-
3	17	1,18	1,18	-	1,20	1,20	-
5	28	1,32	0,84	0,23	1,28	0,86	0,29
10	48	1,24	0,81	0,13	1,23	0,83	0,14
20	103	1,11	0,67	0,13	1,07	0,70	0,11
50	369	0,92	0,52	0,12	0,87	0,56	0,11
100	700	0,89	0,48	0,12	0,86	0,51	0,10

Valores das “velocidades críticas” anódica e catódica (vc_a e vc_c) onde ocorre a mudança de regime de transporte de carga.

Tabela 6.6: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de Mg(ClO₄)₂.

nº ciclos de varrimento	$\Gamma / \text{nmol cm}^{-2}$	declives ($d \log i_p / d \log v$)					
		anódico			Catódico		
		baixo v	alto v	$vc_a / \text{V s}^{-1}$	baixo v	alto v	$vc_c / \text{V s}^{-1}$
1	10	1,03	0,84	0,04	1,04	1,04	-
3	31	1,09	0,74	0,10	1,04	1,04	-
5	54	0,79	0,79	-	1,09	0,89	0,13
10	77	1,07	0,64	0,14	1,14	0,85	0,13
20	204	0,85	0,37	0,13	0,98	0,70	0,13
50	488	0,70	0,32	0,07	0,92	0,57	0,13

Valores das “velocidades críticas” anódica e catódica (vc_a e vc_c) onde ocorre a mudança de regime de transporte de carga.

Tabela 6.7: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de LiClO₄.

nº ciclos de varrimento	$\Gamma / \text{nmol cm}^{-2}$	declives ($d \log i_p / d \log v$)					
		anódico			Catódico		
		baixo v	alto v	$vc_a / V \text{ s}^{-1}$	baixo v	alto v	$vc_c / V \text{ s}^{-1}$
1	14	1,05	1,05	-	1,15	1,15	-
3	30	1,17	1,17	-	1,18	1,18	-
5	52	1,04	1,04	-	1,02	1,02	-
10	89	1,04	1,04	-	1,08	1,08	-
20	182	1,08	0,79	0,13	1,07	0,82	0,14
50	342	1,02	0,60	0,14	1,03	0,68	0,14

Valores das “velocidades críticas” anódica e catódica (vc_a e vc_c) onde ocorre a mudança de regime de transporte de carga.

Tabela 6.8: Valores dos declives ($d \log i_p / d \log v$) de interfaces modificadas com poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparadas com diferente número de ciclos de varrimento de potencial, na presença de KClO₄.

nº ciclos de varrimento	$\Gamma / \text{nmol cm}^{-2}$	declives ($d \log i_p / d \log v$)					
		anódico			Catódico		
		baixo v	alto v	$vc_a / V \text{ s}^{-1}$	baixo v	alto v	$vc_c / V \text{ s}^{-1}$
1	10	1,12	1,12	-	1,08	1,08	-
3	23	1,10	1,10	-	1,07	1,07	-
5	41	1,08	1,08	-	1,07	1,07	-
10	83	1,02	1,02	-	1,02	1,02	-
20	193	1,03	0,86	0,12	1,07	0,82	0,14
50	445	1,11	0,76	0,12	1,04	0,74	0,13

Valores das “velocidades críticas” anódica e catódica (vc_a e vc_c) onde ocorre a mudança de regime de transporte de carga.

Em resumo, verifica-se que os filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na presença dos catiões estudados apresentam um controlo de transporte de carga distinto na presença de catiões alcalinos e de catiões alcalino-terrosos. Assim, observa-se um comportamento típico de uma monocamada para todas as velocidades de varrimento de potencial em filmes na presença de bário com $\Gamma < 20 \text{ nmol cm}^{-2}$, em filmes na presença de magnésio com $\Gamma < 35 \text{ nmol cm}^{-2}$ e em filmes na ausência de catiões e na presença de lítio ou potássio com $\Gamma < 100 \text{ nmol cm}^{-2}$. O controlo tipicamente por difusão foi observado apenas em filmes espessos na presença de bário ou magnésio com $\Gamma > 350$ e 480 nmol cm^{-2} respectivamente, para velocidades de varrimento de potencial superiores a $0,10 \text{ V s}^{-1}$. Para estes filmes ocorre um transporte de carga misto para velocidade de varrimento inferiores a $0,10 \text{ V s}^{-1}$.

Os restantes filmes (na ausência de catiões, na presença de lítio ou potássio com $\Gamma > 100 \text{ nmol cm}^{-2}$, na presença de bário com $20 < \Gamma < 350 \text{ nmol cm}^{-2}$ e na presença de magnésio com $35 < \Gamma < 480 \text{ nmol cm}^{-2}$) apresentam para velocidades de varrimento mais baixas (inferior a $0,10 \text{ V s}^{-1}$) um controlo cinético e para velocidades de varrimento superiores a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ um controlo misto. Este comportamento é idêntico ao observado em interfaces modificadas com filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] cujo estudo se apresentou no Capítulo 5.

Para os filmes poliméricos que apresentaram um controlo de transporte de carga por difusão (filmes mais espessos na presença de catiões alcalino-terrosos) estimaram-se os coeficientes de difusão na forma de $D^{1/2}C$ (em que C corresponde à concentração de espécies de oxidação-redução depositadas à superfície do eléctrodo) através da equação de Randles-Sevcik^[156], Equação 2 do Capítulo 2. Na Tabela 6.9 encontram-se os valores estimados para os filmes mais espessos na presença de bário ou magnésio.

Os valores obtidos mostram que há um aumento de $D^{1/2}C$ com o aumento do grau de cobertura electroactiva, para o caso dos filmes na presença de catião bário; o filme na presença de magnésio apresenta um valor mais baixo quando comparado com um filme idêntico na presença de bário, sugerindo que o transporte é mais lento neste caso.

Comparando estes valores com os valores obtidos para os filmes de Ni(II) na presença dos catiões Ba^{2+} e Mg^{2+} , Tabela 5.9 do Capítulo 5, pode concluir-se que o transporte iónico é mais lento nos filmes de Ni(II) dado que o comportamento por difusão se começa a observar em filmes com um menor grau de cobertura electroactiva. Por exemplo para filmes com $\Gamma \sim 200 \text{ nmol cm}^{-2}$ na presença de Mg^{2+} verifica-se a velocidades de varrimento elevadas um controlo misto no filme de Cu(II) e um controlo tipicamente por difusão no filme de Ni(II).

Tabela 6.9: Valores de $D^{1/2}C$ obtidos por voltametria cíclica usando a equação de Randles-Sevcik para as interfaces que apresentam um regime de transporte de carga controlado por difusão.

	$\Gamma / \text{nmol cm}^{-2}$	$D^{1/2}C \times 10^7 / \text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$	
		Anódico	Catódico
Filme + Ba^{2+}	369	2,88	2,86
	700	3,42	3,78
Filme + Mg^{2+}	488	1,50	3,03

6.6- CONCLUSÕES

As interfaces modificadas com filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] também podem ser usadas para reconhecimento electroquímico de catiões do grupo I e II nomeadamente Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ba^{2+} , à semelhança das interfaces modificadas com poli[Ni(3-MeOsaltMe)]. O comportamento electroquímico típico dos filmes altera-se com a adição de sucessivas quantidades de catião à solução de electrólito de suporte: ocorre uma diminuição da intensidade de corrente dos processos electroquímicos originais e aparece um novo pico na parte anódica que aumenta de intensidade com o aumento da concentração de catião em solução. Este novo pico que surge a $E_{\text{pa}} \sim 0,8 \text{ V}$ e $0,9 \text{ V}$ para os filmes na presença de catiões do grupo II Mg^{2+} e Ba^{2+} e a $E_{\text{pa}} \sim 0,6 \text{ V}$ para os filmes na presença de catiões do grupo I (Li^+ e K^+) pode ser usado como sonda para a presença dos catiões na interface modificada.

Os filmes apresentam selectividade relativamente à carga do catião, e apresentam uma maior sensibilidade para o catião bário e uma menor sensibilidade para o catião potássio, tal como os filmes de Ni(II).

As soluções de complexo na presença dos diversos catiões também originam filmes electroactivos por electropolimerização à superfície de um eléctrodo de Pt com uma eficiência de polimerização semelhante à observada para as soluções de complexo na ausência de catiões.

Os resultados sugerem que o processo de reconhecimento ocorre preferencialmente por interacção do catião no local receptor do filme (pseudo coroa formada pelos 4 oxigénios dos grupos fenilo) dado que filmes semelhantes sem o local receptor não

apresentam reconhecimento electroquímico; o reconhecimento é reversível após varrimento em solução de electrólito de suporte isento de catião.

O transporte de carga dos filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na presença dos catiões alcalinos Li^+ e K^+ é semelhante ao apresentado pelos filmes na ausência de catiões; filmes com $\Gamma < 100 \text{ nmol cm}^{-2}$ comportam-se como filmes finos para todas as velocidades de varrimento de potencial e filmes com $\Gamma > 100 \text{ nmol cm}^{-2}$ apresentam o mesmo comportamento para velocidades de varrimento inferiores a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e um controlo misto para velocidades de varrimento superiores.

Os filmes na presença dos catiões alcalino-terrosos Ba^{2+} e Mg^{2+} comportam-se como filmes finos quando $\Gamma < 20$ ou 35 nmol cm^{-2} , respectivamente, apresentam um comportamento típico de difusão para velocidades de varrimento superiores a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ quando $\Gamma > 350$ e 480 nmol cm^{-2} e um comportamento misto para velocidades de varrimento mais baixas. Os filmes com um grau de cobertura electroactiva intermédio apresentam um controlo cinético para velocidades de varrimento inferiores a $0,10 \text{ V s}^{-1}$ e um controlo misto para velocidades de varrimento mais elevadas.

Os valores de $D^{1/2}C$ estimados pela equação de Randles-Sevčik para os filmes que apresentaram um controlo tipicamente por difusão, sugerem que o transporte iónico é mais rápido em filmes na presença de catião bário do que na presença de catião magnésio.

CAPÍTULO 7

Transferência de Espécies Químicas nos Filmes Poliméricos na Ausência e Presença de Catiões

O processo de oxidação-redução de um filme electroactivo depositado à superfície de um eléctrodo envolve, por um lado, a transferência electrónica entre o eléctrodo e o filme, e por outro, o movimento de iões (acompanhado ou não de solvente) entre este e a solução de electrólito de suporte. Esta troca de espécies iónicas (e solvente) entre o filme e a solução de electrólito de suporte, necessária para manter a electroneutralidade do filme, promove alterações de massa no filme ao longo do seu processo de oxidação-redução.

A técnica de microbalança de cristal de quartzo quando combinada com a técnica de voltametria cíclica (EQCM) permite monitorizar as alterações de massa ocorridas no filme depositado à superfície de um cristal de quartzo durante o seu processo de oxidação-redução.

Os filmes electroactivos de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] usados neste trabalho já foram anteriormente caracterizados por EQCM e deflexão de feixe laser (PBD) em solução de TEAP/CH₃CN, tendo ficado estabelecido que a espécie transferida durante o processo de oxidação-redução responsável pela manutenção da electroneutralidade do filme é essencialmente o anião ClO₄⁻ do electrólito de suporte que é acompanhado de algumas moléculas de solvente.^[105]

Neste capítulo apresenta-se o estudo efectuado *in situ* por EQCM a filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e poli[Cu(3-MeOsaltMe)] em solução de TBAP/CH₃CN e em solução de TBAP/CH₃CN na presença de Ba(ClO₄)₂, Mg(ClO₄)₂, LiClO₄ e KClO₄.

7.1- ESTUDO DE FILMES DE POLI[M(3-MEOSALTME)] (M= Ni E Cu) POR EQCM EM TBAP/CH₃CN

7.1.1- Deposição dos Filmes

a) Poli[Ni(3-MeOsaltMe)]

A aplicação da equação de Sauerbrey^[115] na interpretação gravimétrica da resposta de frequência obtida por EQCM só pode ser feita quando o filme depositado à superfície do eléctrodo for acusticamente fino.

Os estudos efectuados com filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em TEAP/CH₃CN, revelaram que filmes com um grau de cobertura electroactiva na ordem de 10⁻⁹ nmol cm⁻² comportam-se como filmes acusticamente finos.^[105] Neste trabalho prepararam-se filmes com 2 ciclos de varrimento de potencial no intervalo 0,0 a 1,3 V a uma velocidade de

varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ que apresentam um grau de cobertura electroactiva semelhante aos anteriores. Como não foi possível avaliar o comportamento electroacústico, considerou-se a semelhança do grau de cobertura electroactiva destes filmes finos como uma primeira indicação da sua rigidez.

Na Figura 7.1 apresenta-se a resposta voltamétrica (i vs E) e gravimétrica (ΔM vs E), obtida durante a deposição de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] num cristal de quartzo com um depósito de platina.

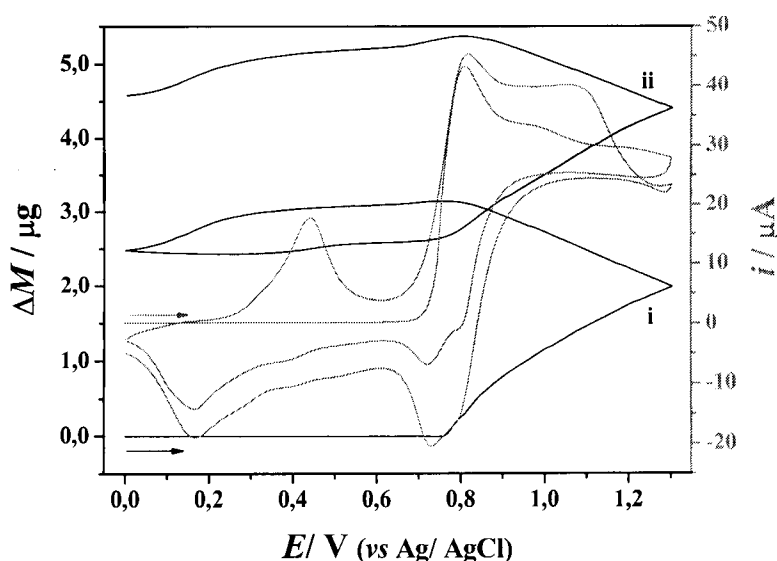


Figura 7.1: Voltamogramas cíclicos (i vs E) e respectiva resposta gravimétrica (ΔM vs E), relativos à deposição de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com 2 ciclos de varrimento de potencial no intervalo 0,0 V a 1,3 V e a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$, a partir de uma solução 1 mmol dm^{-3} [Ni(3-MeOsaltMe)]/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN . (i) primeiro ciclo e (ii) segundo ciclo de varrimento de potencial.

Durante o primeiro ciclo de varrimento de potencial observa-se um aumento de massa a partir de $0,75 \text{ V}$ na parte anódica do voltamograma cíclico até $0,75 \text{ V}$ na parte catódica; verifica-se depois uma ligeira diminuição de massa até ao final do ciclo de varrimento de potencial. A variação de massa ocorrida desde o início do varrimento de potencial até $E_c = 0,75 \text{ V}$ foi de $3,14 \mu\text{g}$ e no final do ciclo a $0,0 \text{ V}$ observa-se um valor de $\Delta M = 2,49 \mu\text{g}$.

No segundo ciclo de varrimento de potencial, o processo electroquímico inicia-se mais cedo, a $0,33 \text{ V}$ ocorrendo um ligeiro aumento de massa, que corresponde à oxidação do filme previamente depositado no primeiro ciclo de varrimento de potencial. O aumento de massa torna-se mais significativo a partir de $E_a = 0,76 \text{ V}$ até $E_c = 0,76 \text{ V}$ e corresponde à deposição de mais filme no eléctrodo de platina. Durante este ciclo obtém-se um valor de $\Delta M = 5,36 \mu\text{g}$ a $E_c = 0,79 \text{ V}$ e $\Delta M = 4,58 \mu\text{g}$ no final do ciclo a $0,0 \text{ V}$. Este comportamento é

semelhante ao observado nos estudos efectuados com este tipo de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em solução de TEAP/CH₃CN,^[105] sugerindo um comportamento semelhante para o processo de deposição em TBAP/CH₃CN.

Através do gráfico da variação de massa em função da carga consumida durante o processo de deposição do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)], Figura 7.2, é possível obter mais informações relativamente ao processo de deposição.

Embora o aumento de massa comece a $E_a = 0,75$ V, existe previamente o consumo de carga (18 μ C) sugerindo que antes do início da deposição de filme já ocorrem processos faradaicos à superfície do eléctrodo de trabalho. Estes processos são normalmente atribuídos à oxidação do monómero em solução, originando oligómeros, que posteriormente se depositam à superfície do eléctrodo originando então o aumento mais significativo de massa.

A existência de uma resposta linear entre variação da massa em função da carga consumida após os primeiros 18 μ C, sugere segundo alguns autores,^[173] a deposição de um filme rígido e de composição constante à superfície do eléctrodo de trabalho, uma vez que a carga consumida resulta em variação de massa, confirmando assim a aproximação feita inicialmente quanto ao comportamento não viscoelástico do filme.

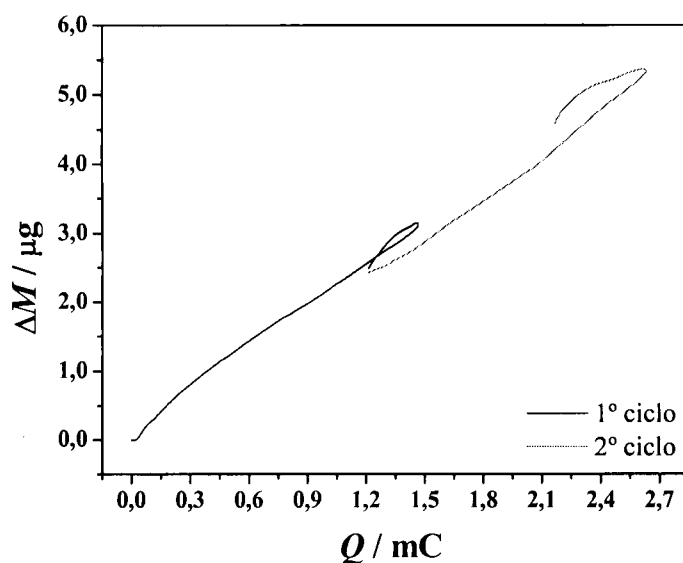


Figura 7.2: Representação gráfica de ΔM vs Q dos resultados apresentados na Figura 7.1 relativos à deposição de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)].

b) Poli[Cu(3-MeOsaltMe)]

Na Figura 7.3 está representada a interpretação gravimétrica dos resultados de variação de frequência obtidos por EQCM relativos à deposição de um filme de poli[Cu(3-

MeOsaltMe)]. A deposição foi efectuada com 2 ciclos de varrimento de potencial, no intervalo -0,15 V a 1,40 V e a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ originando um filme com $\Gamma = 145 \text{ nmol cm}^{-2}$.

À semelhança do que se verificou durante a deposição do filme de níquel(II), no primeiro ciclo de varrimento de potencial observa-se um aumento significativo de massa no eléctrodo a partir de 0,75 V durante a oxidação que se estende até 0,96 V na parte catódica do voltamograma cíclico. No entanto, o aumento de massa que ocorre durante a oxidação até ao potencial de 1,4 V apresenta duas inflexões que correspondem aos intervalos de potencial onde ocorrem os dois processos electroquímicos anódicos observados no voltamograma cíclico no primeiro ciclo de varrimento de potencial ($E_{\text{pal}} = 0,78 \text{ V}$ e $E_{\text{pai}} = 1,08 \text{ V}$). Na parte catódica verifica-se ainda uma ligeira diminuição de massa desde 0,96 V até -0,15 V. A variação de massa ocorrida até $E_c = 0,96 \text{ V}$ foi de $4,51 \text{ }\mu\text{g}$, e no final do primeiro ciclo de varrimento de potencial a -0,15 V, $\Delta M = 4,11 \text{ }\mu\text{g}$.

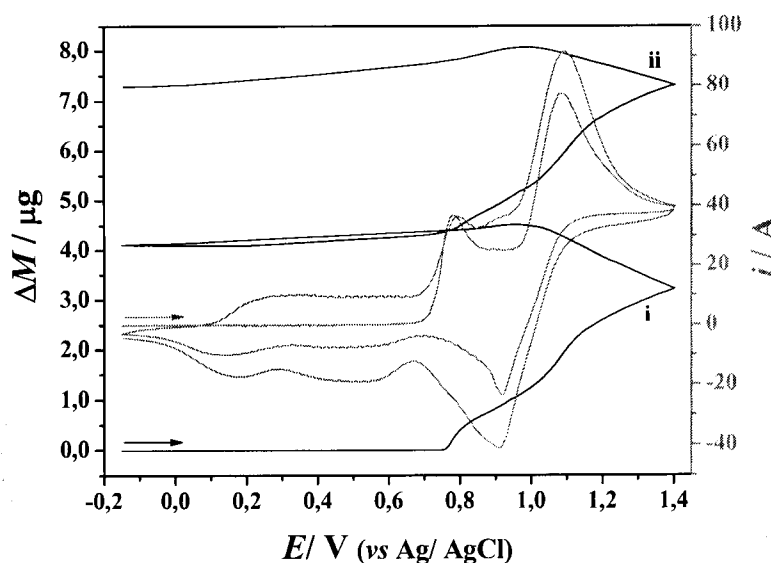


Figura 7.3: Voltamogramas cíclicos (i vs E) e respectiva resposta gravimétrica (ΔM vs E), relativos à deposição de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] com 2 ciclos de varrimento de potencial no intervalo -0,15 V a 1,40 V e a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$, a partir de uma solução 1 mmol dm^{-3} [Cu(3-MeOsaltMe)]/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN . (i) primeiro ciclo e (ii) segundo ciclo de varrimento de potencial.

No segundo ciclo de varrimento de potencial, o aumento de massa começa a $E_a = 0,16 \text{ V}$, sendo no entanto pouco significativo, e corresponde à oxidação do filme formado durante o primeiro ciclo de varrimento de potencial. A partir de $E_a = 0,75 \text{ V}$ o aumento de massa torna-se mais significativo e prolonga-se até ao potencial 0,96 V na parte catódica, apresentando um perfil idêntico ao do primeiro ciclo de varrimento, verificando-se depois, uma diminuição moderada de massa até ao final do ciclo a -0,15 V. Observam-se os

seguintes valores de variação de massa neste ciclo: $\Delta M = 8,07 \mu\text{g}$ a $E_c = 0,96 \text{ V}$ e $\Delta M = 7,28 \mu\text{g}$ a $E_c = -0,15 \text{ V}$.

Na Figura 7.4 encontram-se representados os resultados da Figura 7.3 em função da carga consumida durante o processo de deposição. À semelhança do que se observou durante a deposição do filme de Ni(II), também o filme de Cu(II) se deposita ao longo dos dois ciclos de varrimento de potencial demonstrado pelo aumento de carga consumida e pela variação de massa observada no processo de redução do primeiro para o segundo ciclo de varrimento de potencial.

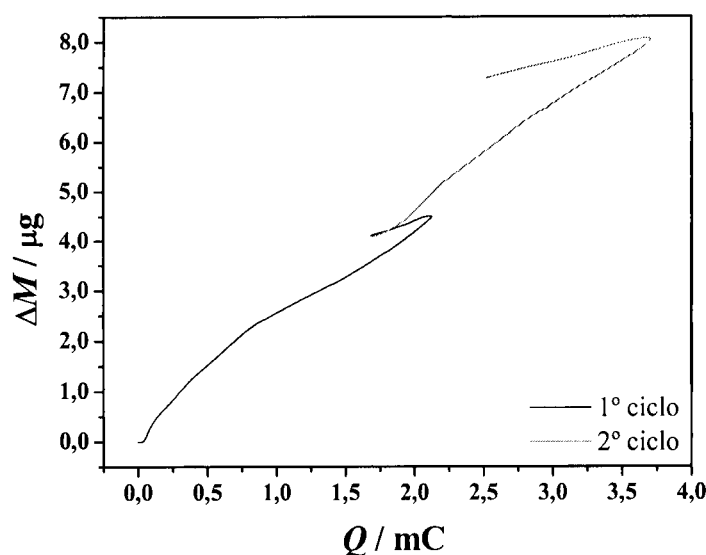


Figura 7.4: Representação gráfica de ΔM vs Q dos resultados apresentados na Figura 7.3 relativos à deposição de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)].

Verifica-se também o consumo de carga, $\sim 18 \mu\text{C}$, antes do início da deposição, que corresponde à oxidação do monómero em solução. A observação de dois declives na representação ΔM vs Q ($\text{declive}_{(1^\circ \text{ ciclo})} = 0,0027$ e $\text{declive}_{(2^\circ \text{ ciclo})} = 0,0015$), sugere o envolvimento de espécies oligoméricas diferentes no processo de deposição que estão directamente relacionadas com os dois processos de oxidação do monómero observados no voltamograma cíclico do primeiro ciclo de varrimento de potencial.

Comparando os valores de variação de massa ocorrida no eléctrodo durante as deposições dos filmes de Ni(II) e Cu(II), verifica-se nestes últimos uma variação de massa de $7,28 \mu\text{g}$ no final dos dois ciclos de varrimento de potencial que é 59% superior à variação de massa apresentada pelo filme de Ni(II) ($\Delta M = 4,58 \mu\text{g}$). Este resultado sugere que o complexo de Cu(II) apresenta uma maior eficiência de polimerização dado que, quer o complexo de Ni(II), quer o complexo de Cu(II) apresentam massas moleculares muito

semelhantes ($M_{[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]} = 441,15 \text{ g mol}^{-1}$ e $M_{[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]} = 446,01 \text{ g mol}^{-1}$) e tempos de deposição semelhantes (54,5 s para o Cu(II) e 55,0 s para o Ni(II) tendo em conta o intervalo de potencial onde se observa o aumento de massa). Estes resultados confirmam também os resultados apresentados no Capítulo 4, onde se verificou que os filmes de Cu(II) apresentavam um grau de cobertura electroactiva superior aos dos filmes de Ni(II), quando preparados em condições semelhantes.

7.1.2- Espécies Transferidas Durante o Processo de Oxidação dos Filmes de Poli/ $M(3\text{-MeOsaltMe})$ em TBAP/ CH_3CN

a) Poli/ $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ em Solução de TBAP/ CH_3CN

Após a deposição dos filmes, trocou-se a solução existente na célula por uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN para estudar o processo de oxidação-redução dos filmes por EQCM.

Na Figura 7.5 apresentam-se as respostas voltamétrica (i vs E) e gravimétrica em função do potencial e da carga consumida (ΔM vs E e ΔM vs Q), relativas ao processo de oxidação-redução de um filme de poli/ $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ imerso numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN . Como os valores de variação de frequência registados durante o processos de oxidação-redução dos filmes são inferiores a 10% do valor de frequência do cristal, pode considerar-se que os filmes se comportam como acusticamente finos^[174, 175], o que valida a interpretação gravimétrica da variação de frequência.

A resposta gravimétrica em função do potencial (ΔM vs E), apresentada na Figura 7.5 a) para um filme de poli/ $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ mostra um aumento de massa durante a oxidação a partir de 0,1 V até 1,3 V e a partir deste potencial o valor de massa mantém-se constante até 1,0 V no sentido da redução, diminuindo depois até ao final do ciclo de varrimento a 0,0 V. É possível observar nesta representação, a existência de alguma histerese o que indica que não só iões estarão envolvidos na transferência de massa, mas também solvente. Este comportamento é semelhante ao observado para filmes idênticos de poli/ $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ em solução de TEAP/ CH_3CN e corresponde à incorporação de aniões para a compensação de carga durante a oxidação e a expulsão de aniões do filme para a solução quando este está a ser reduzido.^[105]

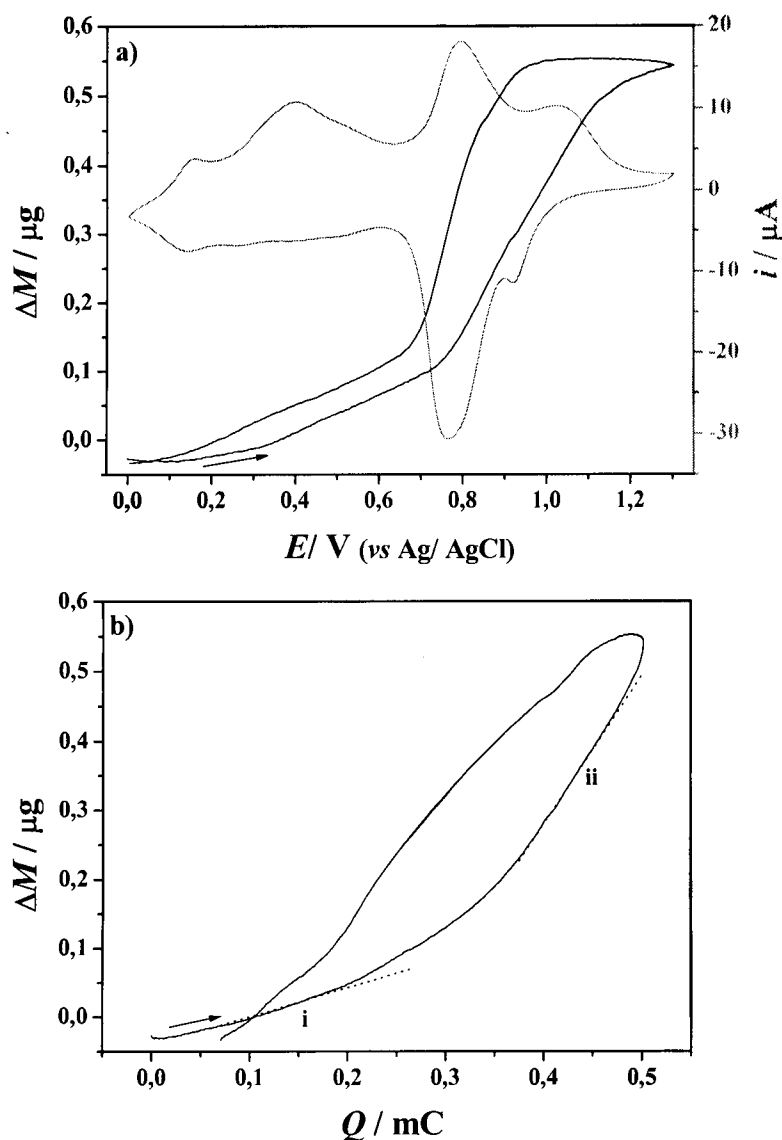


Figura 7.5: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da reposta de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma = 71 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN .

Como foi referido no Capítulo 2, através da lei de Faraday^[139], $m = zF\Delta M/Q$, é possível obter uma estimativa das massas molares efectivas, m , das espécies que são transferidas durante processo oxidação/redução do filme, através do declive da representação ΔM vs Q .^[133]

A representação ΔM vs Q , apresentada na Figura 7.5 b), mostra duas regiões com diferentes declives: a região (i) que se situa entre 75 e 205 μC e a região (ii) que se situa entre 370 e 480 μC . Os declives obtidos a partir desta representação e os respectivos valores de massa molar efectiva (m) estimados, encontram-se resumidos na Tabela 7.1 para experiências efectuadas a duas velocidades de varrimento de potencial ($0,01$ e $0,02 \text{ V s}^{-1}$).

Tabela 7.1: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , apresentados por filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] numa solução 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN.

Região	$v / V s^{-1}$	declive		$m_{z=(-1)} / g mol^{-1}$	
		ox.	red.	ox.	Red.
i	0,01	$5,26 \times 10^{-4}$	$2,06 \times 10^{-3}$	51	199
ii		$2,55 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-3}$	246	191
i	0,02	$5,07 \times 10^{-4}$	$1,32 \times 10^{-3}$	49	127
ii		$2,32 \times 10^{-3}$	$1,64 \times 10^{-3}$	224	158

Os valores de m obtidos são diferentes dos valores correspondentes à transferência de ião ClO_4^- sozinho ($m = 99,5 g mol^{-1}$), o que significa que catião TBA^+ ($m = 242 g mol^{-1}$) e/ou solvente CH_3CN ($m = 41 g mol^{-1}$) devem acompanhar a transferência do anião.

O estudo por EQCM/PBD de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em solução de TEAP/CH₃CN,^[105] mostrou que o anião ClO_4^- é a principal espécie responsável pela manutenção da electroneutralidade do filme e que, na parte inicial da oxidação (região i) ocorre transferência de anião para o filme e solvente em sentido oposto e na região (ii) ocorre transferência de anião e de solvente na mesma direcção. Os resultados obtidos neste estudo apresentados na Tabela 7.1, mostram que em TBAP/CH₃CN ocorre o mesmo tipo de transferência iónica e solvente durante o processo de oxidação-redução do filme.

b) Poli[Cu(3-MeOsaltMe)] em Solução de TBAP/CH₃CN

Na Figura 7.6 apresentam-se as respostas voltamétrica (i vs E) e gravimétrica em função do potencial e da carga consumida (ΔM vs E e ΔM vs Q), adquirida ao longo do processo de oxidação-redução de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] numa solução de 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN.

À semelhança do que acontece com o filme de Ni(II), observa-se um aumento de massa durante a oxidação do filme e uma diminuição de massa no processo inverso. Este perfil de variação de massa sugere o mesmo mecanismo de compensação de carga observado para os filmes de Ni(II): entrada de anião quando o filme está a ser oxidado e saída de anião quando o filme está a sofrer redução.

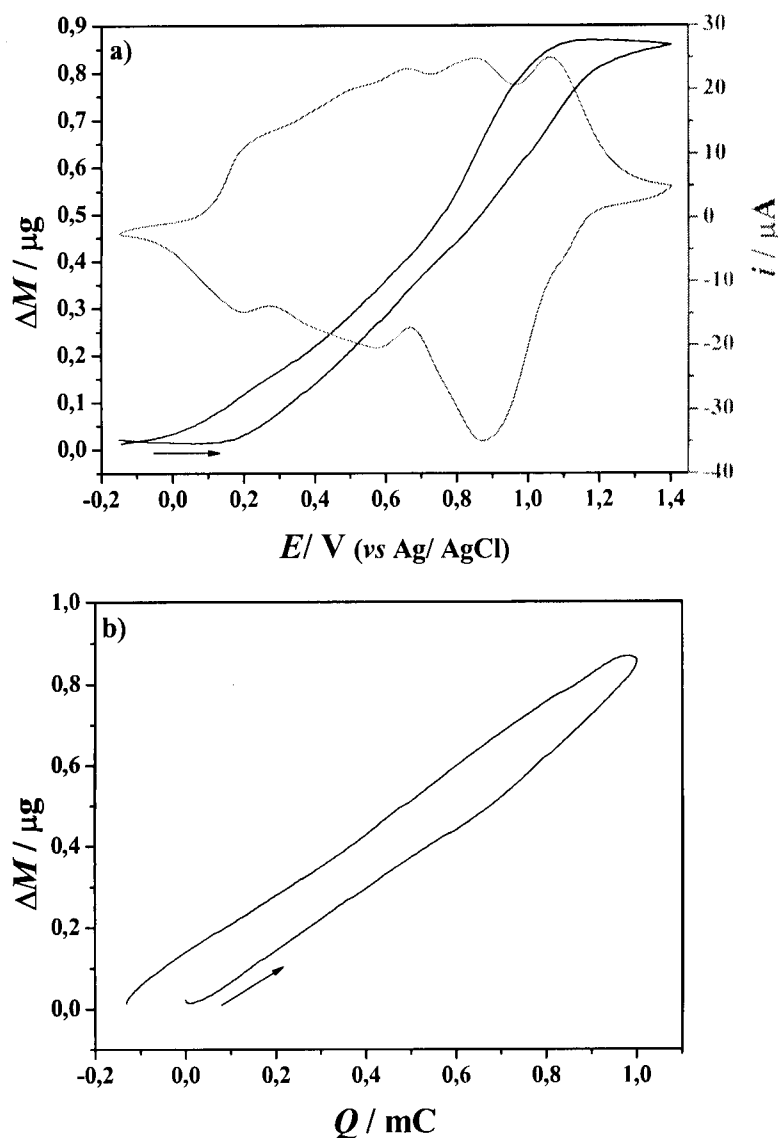


Figura 7.6: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da reposta de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma = 145 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN .

A representação ΔM vs Q apresentada na Figura 7.6 b), apresenta um único declive que foi usado para o cálculo do valor de massa molar efectiva, m , das espécies envolvidas no processo de oxidação-redução do filme. Na Tabela 7.2 encontram-se resumidos os valores estimados relativos a experiências efectuadas a duas velocidades de varrimento de potencial ($0,01$ e $0,02 \text{ V s}^{-1}$).

Os valores de massa molar efectiva estimados, são próximos do valor teórico do ião ClO_4^- ($m = 99,5 \text{ g mol}^{-1}$), o que sugere que esta será a espécie responsável pela manutenção da electroneutralidade nestes filmes, havendo uma menor influência de solvente e catião relativamente ao observado para os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)]. O processo

apresenta pouca histerese, Figura 7.6 b), sugerindo uma vez mais que o solvente não terá uma influência significativa no mecanismo de compensação de carga durante o processo de oxidação-redução do filme. Para a velocidade de varrimento de potencial de $0,02 \text{ V s}^{-1}$, os valores de m estimados apesar de inferiores a $99,5 \text{ g mol}^{-1}$ continuam próximos do valor de massa molar do ião ClO_4^- .

Tabela 7.2: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , apresentados por filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN .

$v / \text{V s}^{-1}$	declive		$m_{z=1} / \text{g mol}^{-1}$	
	ox.	red.	ox.	red.
0,01	$1,13 \times 10^{-3}$	$1,09 \times 10^{-3}$	109	105
0,02	$8,35 \times 10^{-4}$	$8,08 \times 10^{-4}$	81	78

7.2- ESTUDO DE FILMES DE POLI[Ni(3-MEOSALTME)] POR EQCM NA PRESENÇA DE CÁTIONS

7.2.1- Poli[Ni(3-MEOSALTME)] na Presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

Depois do estudo efectuado aos filmes de poli[Ni(3-MEOSALTME)] e poli[Cu(3-MEOSALTME)] em TBAP/ CH_3CN , pretende-se agora estudar o efeito da presença de cátions alcalinos e alcalino-terrosos nos filmes, no processo de compensação de carga nos filmes.

Na Figura 7.7 a) apresentam-se as respostas voltamétrica (i vs E) e gravimétrica (ΔM vs E), adquiridas a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , a um filme de poli[Ni(3-MEOSALTME)] preparado com 2 ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 71 \text{ nmol cm}^{-2}$).

A resposta voltamétrica obtida é típica de filmes que possuem $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ no seu interior, tal como se descreveu anteriormente no Capítulo 5. A resposta gravimétrica obtida durante o processo de oxidação-redução do filme na presença de catião bário, apresenta um perfil bastante diferente do observado para o filme sem $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (Figura 7.5).

Para o filme na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, observa-se uma diminuição acentuada de massa ($\Delta m = 211 \text{ ng}$) a partir do potencial $E_a \sim 0,65 \text{ V}$ até ao potencial $E_a \sim 1,0 \text{ V}$, e depois um ligeiro aumento de massa até ao final da oxidação a $E_a = 1,3 \text{ V}$, de cerca de 17 ng . Na parte catódica não se observa variação de massa no intervalo de potencial de $1,3$ a $1,0 \text{ V}$;

no intervalo 1,0 a 0,88 V verifica-se uma ligeira diminuição de massa ($\Delta m \sim 15$ ng) e a partir de 0,88 V até ao final do ciclo a massa aumenta significativamente, $\Delta m \sim 196$ ng.

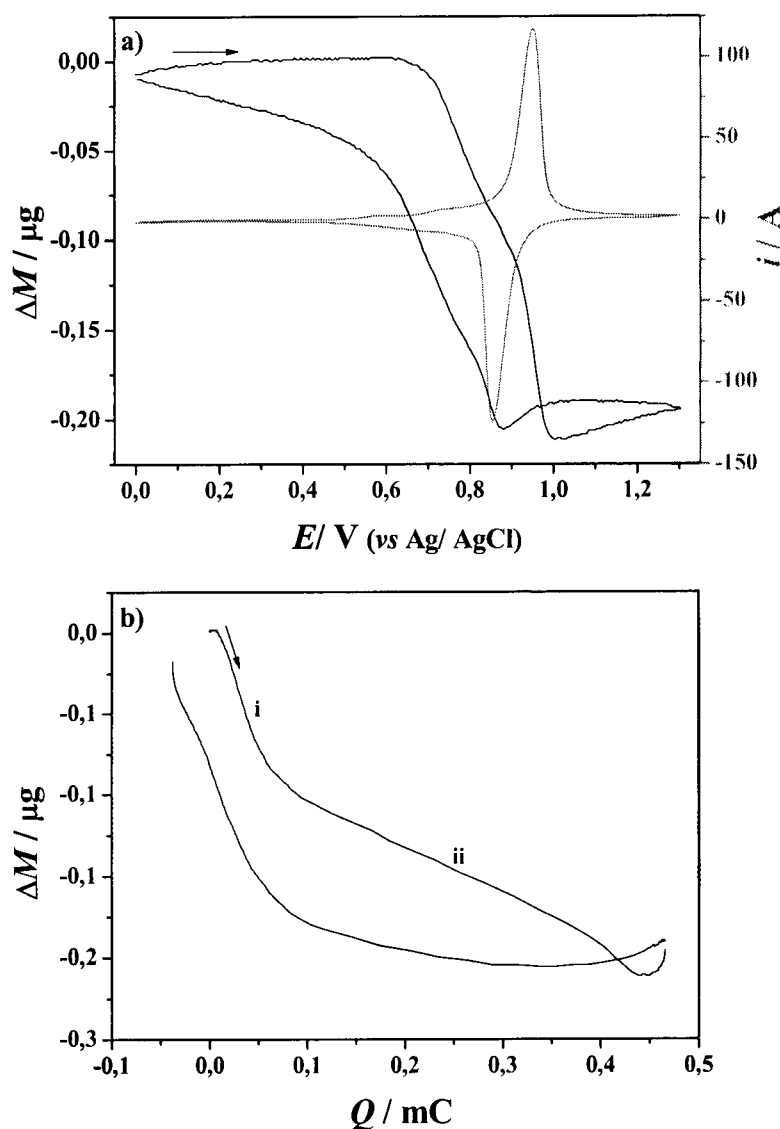


Figura 7.7: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da reposta de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma = 71$ nmol cm⁻²) adquirida a uma velocidade de varrimento de 0,02 V s⁻¹ numa solução 0,05 mol dm⁻³ Ba(ClO₄)₂/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN.

O perfil de variação de massa observado nestas condições mostra que, contrariamente ao observado para o filme sem Ba²⁺ em TBAP/CH₃CN, ocorre saída de espécies do filme para a solução durante o seu processo de oxidação e entrada de espécies para o filme no processo inverso. O ligeiro aumento de massa observado na parte final da oxidação poderá corresponder à entrada de espécies provenientes da solução de electrólito de suporte, tais como ClO₄⁻ e/ou moléculas de solvente. Estes resultados confirmam os resultados obtidos por voltametria cíclica quando se efectuou o estudo do

acondicionamento do filme a diferentes valores de potencial, Capítulo 5 - secção 5.1.4: os resultados voltamétricos sugeriam que o catião bário saía do filme a potenciais superiores a 0,9 V.

Na representação da Figura 7.7 b), ΔM vs Q , observa-se a existência de duas regiões lineares com declives diferentes, quer na parte anódica, quer na parte catódica, a partir das quais se podem estimar os valores de massa molar efectiva, m , das espécies envolvidas no processo de oxidação-redução do filme. Os resultados encontram-se resumidos na Tabela 7.3 para experiências realizadas a duas velocidades de varrimento de potencial (0,01 e 0,02 V s⁻¹).

Tabela 7.3: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , para filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] durante o varrimento potenciodinâmico numa solução 0,05 mol dm⁻³ Ba(ClO₄)₂/0,1 mol dm⁻³ TBAP/ CH₃CN.

Região	$v / V s^{-1}$	declive		$m_{ z =1} / g mol^{-1}$		$m_{z=+2} / g mol^{-1}$	
		ox.	red.	ox.	red.	ox.	red.
i	0,01	1,97x10 ⁻⁴	1,92x10 ⁻³	190	185	380	371
ii		3,33x10 ⁻⁴	1,42x10 ⁻⁴	32	14	64	27
i	0,02	1,92x10 ⁻³	1,58x10 ⁻³	185	152	371	305
ii		2,83x10 ⁻⁴	1,11x10 ⁻⁴	27	11	-55	21

Os valores de massa molar efectiva estimados (para a oxidação e para a redução), não correspondem a valores teóricos de massa molar efectiva de espécies que poderão estar envolvidas no mecanismo de compensação de carga nomeadamente: Ba²⁺ (137 g mol⁻¹), [Ba.ClO₄]⁺ (237 g mol⁻¹), ClO₄⁻ (99,5 g mol⁻¹) e TBA⁺ (242 g mol⁻¹), sugerindo que no mecanismo de compensação de carga várias espécies devem estar envolvidas incluindo solvente cuja massa molar é 41 g mol⁻¹.

Na região (i) relativa à oxidação, a diminuição de massa sugere a saída de espécies do filme para a solução que podem ser catião Ba²⁺ ou [Ba.ClO₄]⁺ que se encontram no interior do filme. Assim, em função dos valores obtidos, pode-se propor duas hipóteses para as espécies transferidas: (1) a saída de Ba²⁺ acompanhado de 6 moléculas de solvente ($m= 383 g mol^{-1}$) ou, (2) a saída de [Ba.ClO₄]⁺ do filme com movimento de 1 molécula de solvente em sentido oposto ($m= 196 g mol^{-1}$).

Na região (ii), o valor de m estimado decresce significativamente sugerindo que continuam a sair espécies do filme, mas aumenta a quantidade de espécie que está a entrar no filme. Este resultado de certo modo dá mais credibilidade à hipótese (2) da região (i), neste caso na região (ii), deve continuar a ocorrer a saída de $[\text{Ba}.\text{ClO}_4]^+$ acompanhada da entrada de cerca de 5 moléculas de solvente ($m= 32 \text{ g mol}^{-1}$).

Os valores de m estimados para os resultados obtidos a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$, são ligeiramente inferiores aos valores estimados para os resultados obtidos a $0,01 \text{ V s}^{-1}$, isto porque o tempo reaccional é mais curto no primeiro caso.

Como a técnica EQCM apresenta apenas a variação de massa total que ocorre no filme, não é possível fazer uma atribuição inequívoca das espécies trocadas para a compensação de carga ao longo do processo de oxidação-redução. Para tal, será necessário recorrer a outra técnica, a deflexão de feixe laser (Probe Beam Deflection, PBD),^[176-178] que permite fazer a distinção entre espécies iónicas que são trocadas numa interface. Quando existe uma variedade de espécies iónicas em solução que participam no processo de compensação de carga, como é o caso, esta técnica torna-se bastante útil.

7.2.2- *Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$*

Na Figura 7.8 a) encontram-se os resultados obtidos para um filme de Ni(II) ($\Gamma= 54 \text{ nmol cm}^{-2}$) com $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$; as respostas voltamétrica ($i \text{ vs } E$) e gravimétrica ($\Delta M \text{ vs } E$) foram adquiridas a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$.

A resposta voltamétrica observada é a característica de filmes de Ni(II) que apresentam $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ no seu interior, como se descreveu no Capítulo 5, e a resposta gravimétrica difere da apresentada pelo filme sem catião numa solução de TBAP/ CH_3CN , assim como da observada para um filme semelhante com $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

Verifica-se uma diminuição de massa a partir de $E_a= 0,80 \text{ V}$ até $E_a= 1,1 \text{ V}$ no valor de 30 ng . A partir deste valor de potencial até $E_c= 0,97 \text{ V}$ não se verifica variação de massa no eléctrodo, observando-se depois, uma diminuição de massa de cerca de 44 ng até $E_c= 0,74 \text{ V}$ e um aumento de cerca de 58 ng até ao final do ciclo a $0,0 \text{ V}$.

Em termos qualitativos pode dizer-se que o catião magnésio quando presente no interior do filme, influencia significativamente o transporte iónico que ocorre durante o processo de oxidação-redução do filme. A diminuição de massa na parte anódica sugere a saída de espécies de magnésio (Mg^{2+} e/ou $[\text{Mg}.\text{ClO}_4]^+$) à medida que o filme está a ser

oxidado e no início da parte catódica, a diminuição de massa deverá corresponder à saída de ClO_4^- . O aumento posterior de massa deverá corresponder à entrada de espécies de magnésio (Mg^{2+} e/ou $[\text{Mg}.\text{ClO}_4]^+$) novamente para o interior do filme.

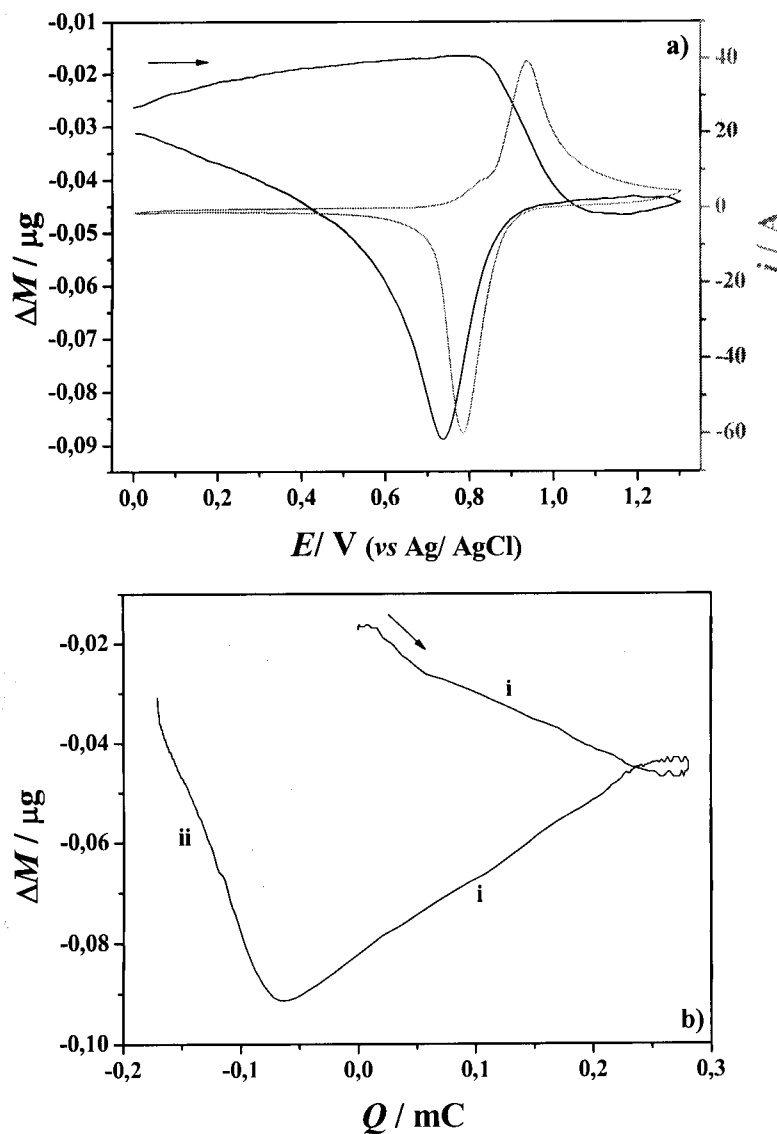


Figura 7.8: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da reposta de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma = 54 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$.

Na Figura 7.8 b) apresenta-se o gráfico ΔM vs Q que mostra um declive único no sentido anódico e duas regiões lineares com declives opostos na parte catódica. Os valores de massa molar efectiva estimados a partir dos declives da representação ΔM vs Q , apresentam-se na Tabela 7.4 para experiências efectuadas a duas velocidades de varrimento de potencial ($0,01$ e $0,02 \text{ V s}^{-1}$).

Tabela 7.4: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , para filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] durante o varrimento potenciodinâmico numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg(ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$.

Região	$v / \text{V s}^{-1}$	declive		$m_{ z =1} / \text{g mol}^{-1}$		$m_{z=+2} / \text{g mol}^{-1}$	
		ox.	red.	ox.	red.	ox.	red.
i	0,01	$6,94 \times 10^{-5}$	$1,78 \times 10^{-4}$	7,0	17	13	34
ii		-	$8,45 \times 10^{-4}$	-	82	-	163
i	0,02	$1,01 \times 10^{-4}$	$1,63 \times 10^{-4}$	10	16	20	32
ii		-	$1,00 \times 10^{-3}$	-	97	-	193

As espécies que podem estar envolvidas neste processo de compensação de carga são semelhantes às do filme com catião bário: Mg^{2+} (24 g mol^{-1}), $[\text{Mg.ClO}_4]^+$ (124 g mol^{-1}), ClO_4^- ($99,5 \text{ g mol}^{-1}$), TBA^+ (242 g mol^{-1}) e também CH_3CN (41 g mol^{-1}).

A diminuição de massa observada durante a oxidação do filme no intervalo de potencial $0,8 \text{ V}$ a $1,1 \text{ V}$, originou valores de m compreendidos entre 10 e 20 g mol^{-1} que podem corresponder igualmente a duas possíveis situações: (1) saída de $[\text{Mg.ClO}_4]^+$ do filme com movimento 3 moléculas de solvente em sentido oposto ($m=21 \text{ g mol}^{-1}$) ou (2) saída de Mg^{2+} ($m=24 \text{ g mol}^{-1}$) do filme.

Considerando que espécies de magnésio saíram do filme durante a oxidação, a diminuição de massa observada no início da redução ($0,7 \text{ V} < E_c < 0,9 \text{ V}$) deverá corresponder ao movimento de ião ClO_4^- do filme para a solução, acompanhado do movimento de Mg^{2+} e 1 molécula de CH_3CN , em sentido oposto ($m=34 \text{ g mol}^{-1}$). O aumento de massa verificado a seguir, pode corresponder a duas situações distintas: (1) entrada de $[\text{Mg.ClO}_4]^+$ com movimento de aproximadamente uma molécula de solvente em sentido oposto ($m=83 \text{ g mol}^{-1}$) ou, (2) entrada de espécies de Mg^{2+} solvatado com aproximadamente 4 moléculas de CH_3CN ($m=188 \text{ g mol}^{-1}$). A primeira hipótese deverá ser a mais provável uma vez que se considerou que nas situações anteriores já entrou solvente para o filme e, conseqüentemente, uma nova entrada de solvente poderia levar à sua destruição.

7.2.3- Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de LiClO_4

O mesmo estudo foi efectuado para um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ($I^- = 62 \text{ nmol cm}^{-2}$) com LiClO_4 e as respostas voltamétrica (i vs E) e gravimétrica (ΔM vs E)

registadas a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4 / 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP} / \text{CH}_3\text{CN}$, apresentam-se na Figura 7.9 a).

A resposta gravimétrica do filme com LiClO_4 no seu interior, é diferente da resposta do filme sem catião, assim como da resposta típica dos filmes de Ni(II) com catiões alcalino-terrosos (Ba^{2+} e Mg^{2+}). A oxidação do filme origina uma diminuição de massa no intervalo de potencial $0,4$ a $0,8 \text{ V}$ seguida de um aumento de massa até $1,3 \text{ V}$, o que significa que ocorre movimento de espécies do filme para a solução no primeiro intervalo de potencial, e da solução para o filme no segundo intervalo de potencial durante a oxidação; na redução observa-se o processo inverso.

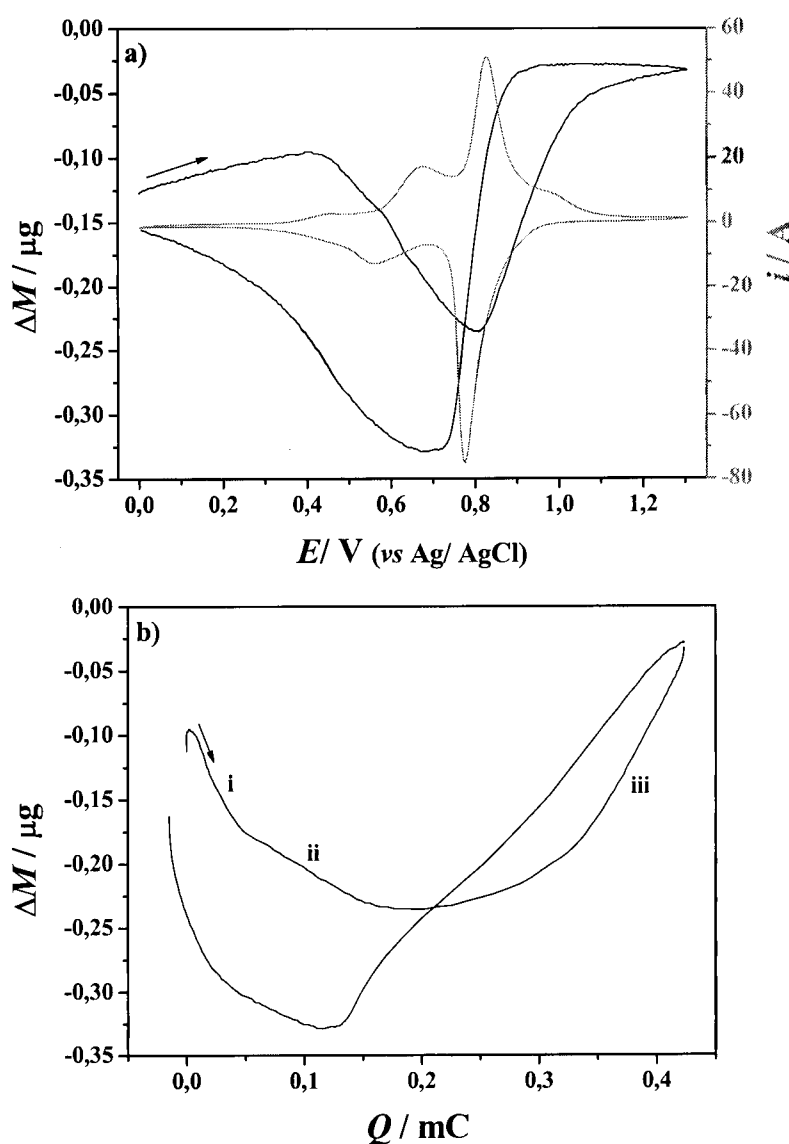


Figura 7.9: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da reposta de um filme de $\text{poli}[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ ($\Gamma = 62 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4 / 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP} / \text{CH}_3\text{CN}$.

Os valores de massa molar efectiva, m , estimados a partir dos declives da representação ΔM vs Q , Figura 7.9 b), obtidos para duas velocidades de varrimento de potencial (0,01 e 0,02 V s⁻¹), apresentam-se na Tabela 7.5.

A diminuição de massa inicial apresenta dois declives, pelo que, existem dois valores de massa molar efectiva que podem ser estimados. Genericamente, esta diminuição de massa deverá corresponder à saída de espécies de Li⁺ do filme para a solução. Os valores de m estimados para a região (i) sugerem a saída da espécie de Li⁺ solvatado com cerca de 5 ou 6 moléculas de solvente ($m= 212$ ou 253 g mol⁻¹, respectivamente) e para a região (ii) a saída da espécie de Li⁺ solvatada com um menor número de moléculas de solvente, cerca de 1 molécula ($m= 48$ g mol⁻¹). O valor de m da região (iii) corresponde a um movimento de espécies da solução para o interior do filme, que deverá ser ClO₄⁻ acompanhado do movimento de cerca de 1,5 moléculas de solvente no mesmo sentido ($m= 161$ g mol⁻¹), para compensar a carga positiva que está a ser criada no filme durante a oxidação. Na redução do filme observa-se o comportamento oposto.

A necessidade de compensação de carga com anião perclorato durante a oxidação do filme na presença de lítio, sugere que a quantidade de lítio e perclorato existente no interior do filme não são suficientes para a compensação de carga positiva que está a ser criada durante o processo de oxidação. Esta situação é significativamente diferente da observada para os cátions do grupo II e deve-se essencialmente à diferente carga dos cátions.

Tabela 7.5: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , apresentados por de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] durante o varrimento potenciodinâmico numa solução 0,05 mol dm⁻³ LiClO₄/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN.

Região	$v / V s^{-1}$	declive		$m_{ z =1} / g mol^{-1}$	
		ox.	red.	Ox.	Red.
i	0,01	$2,40 \times 10^{-3}$	$2,60 \times 10^{-3}$	232	251
ii		$6,06 \times 10^{-4}$	$4,79 \times 10^{-4}$	58	46
iii		$1,70 \times 10^{-3}$	$1,20 \times 10^{-3}$	164	116
i	0,02	$2,04 \times 10^{-3}$	$3,50 \times 10^{-3}$	197	338
ii		$5,49 \times 10^{-4}$	$4,28 \times 10^{-4}$	53	41
iii		$1,69 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{-3}$	173	96

7.2.4- *Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de $\text{KClO}_4/\text{TBAP}/\text{CH}_3\text{CN}$*

Na Figura 7.10 a) apresentam-se as respostas voltamétrica (i vs E) e gravimétrica (ΔM vs E) adquiridas a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparado com 2 ciclos de varrimento de potencial ($\Gamma = 59 \text{ nmol cm}^{-2}$) mergulhado numa solução $0,50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ KClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP}/\text{CH}_3\text{CN}$. A concentração de KClO_4 em solução é inferior à usada para os restantes cátions, devido à fraca solubilidade em CH_3CN .

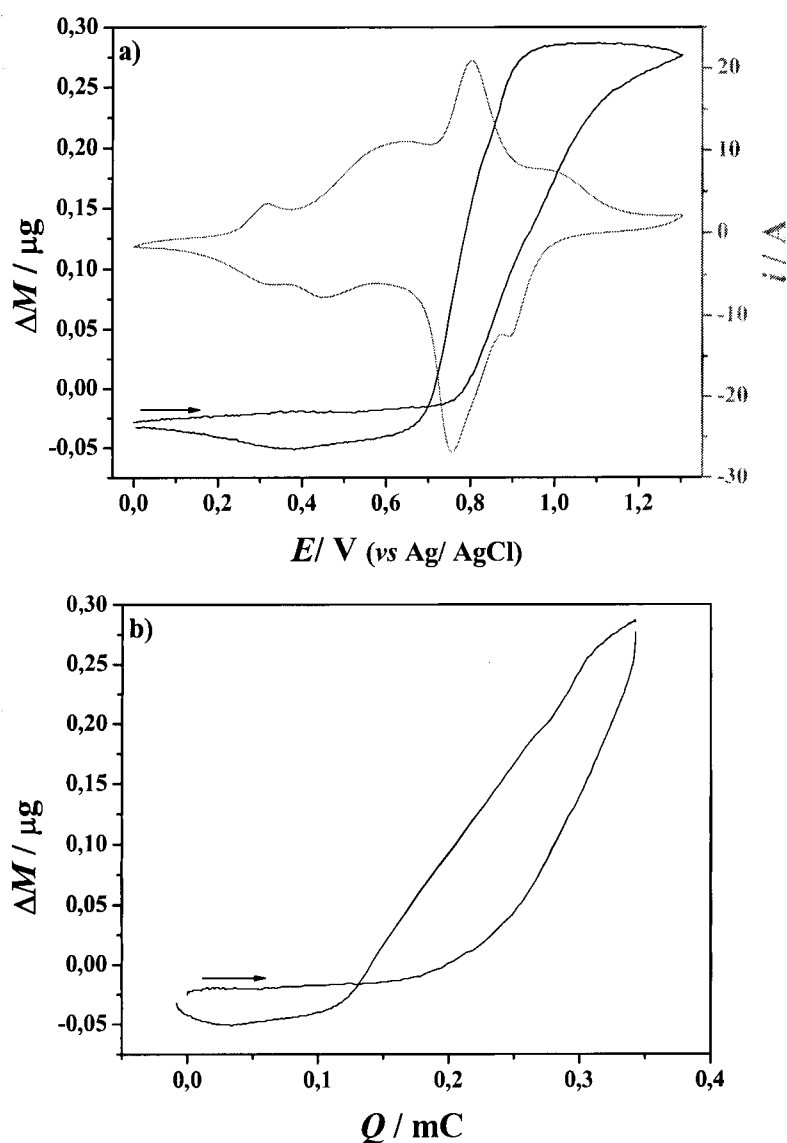


Figura 7.10: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da resposta de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma = 59 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ KClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP}/\text{CH}_3\text{CN}$.

A resposta gravimétrica, à semelhança da resposta voltamétrica, é muito idêntica à obtida para os filmes sem potássio diferindo apenas no valor de potencial ao qual se inicia a variação de massa. No filme na ausência de cátions a variação de massa começa a $E_a =$

0,10 V e no filme na presença de potássio a variação de massa começa a $E_a = 0,80$ V. Apesar do processo se encontrar deslocado no potencial, este resultado sugere que deverá haver muitos locais receptores vazios no filme como consequência do filme adsorver potássio em muito baixa quantidade, razão pela qual a resposta voltamétrica é semelhante à do filme na ausência de catiões. A constante de estabilidade para a espécie resultante da complexação do catião potássio com o complexo de Ni(II), é a mais baixa quando comparada com as espécies resultantes da complexação dos restantes catiões com o complexo (resultados apresentados no Capítulo 5); como tal o catião potássio não deverá existir em grande extensão no interior do filme e por isso, haverá pouco catião para a compensação de carga durante a oxidação no filme.

A representação da variação de massa em função da carga consumida (ΔM vs Q) ao longo do processo de oxidação-redução, apresentada na Figura 7.10 b), permitiu estimar os valores de massa molar efectiva das espécies envolvidas no processo de compensação de carga do filme e os resultados obtidos para experiências efectuadas a duas velocidades de varrimento de potencial (0,01 e 0,02 V s⁻¹) encontram-se resumidos na Tabela 7.6.

Tabela 7.6: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , para filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] durante o varrimento potenciodinâmico numa solução 0,50 mmol dm⁻³ KClO₄/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN.

$v / \text{V s}^{-1}$	declive		$m_{ z =1} / \text{g mol}^{-1}$	
	ox.	red.	ox.	red.
0,01	$1,81 \times 10^{-3}$	$2,70 \times 10^{-3}$	175	261
0,02	$1,48 \times 10^{-3}$	$2,37 \times 10^{-3}$	143	229

Os valores de m obtidos não coincidem com os valores de m teóricos das espécies que poderão estar envolvidas no processo de compensação de carga nomeadamente: ClO₄⁻ (99,5 g mol⁻¹), K⁺ (39 g mol⁻¹), TBA⁺ (242 g mol⁻¹) e CH₃CN (41 g mol⁻¹).

Uma vez que se verifica um aumento de massa no eléctrodo durante a oxidação, o movimento de espécies dá-se na direcção do filme, e como estão a ser criadas carga positivas no filme, a compensação de carga deverá ser feita por ião ClO₄⁻; no sentido da redução ocorre o processo inverso. Mas o movimento do ião ClO₄⁻ por si só não explica os valores de m estimados podendo estar a acontecer dois fenómenos: (1) entrada de ClO₄⁻

acompanhado de cerca de 1 ou 2 moléculas de solvente ($m = 140,5$ ou $181,5 \text{ g mol}^{-1}$) ou (2) entrada de ClO_4^- solvatado com 2 ou 3 moléculas de solvente e saída de catião potássio do interior do filme ($m = 142,5$ ou $183,5 \text{ g mol}^{-1}$). Mais uma vez estes resultados sugerem que existe pouco potássio no interior do filme.

7.3- EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE CATIÃO EM SOLUÇÃO NO PROCESSO DE COMPENSAÇÃO DE CARGA DOS FILMES

Os resultados apresentados anteriormente nos Capítulos 5 e 6, relativos ao estudo das interfaces modificadas com filmes de Ni(II) e Cu(II) na presença de catiões metálicos dos grupos I e II, mostraram que o comportamento electroquímico dos filmes depende da quantidade de catião existente em solução, que determina a quantidade adsorvida pelos filmes.

Os resultados apresentados na secção anterior mostraram por outro lado, que os catiões presentes no interior do filme e na solução, assumem um papel activo no processo de compensação de carga dos filmes, pelo que se pretende agora avaliar a influência da concentração de catião no filme e em solução no processo de compensação de carga dos filmes.

Para tal, colocaram-se filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em soluções $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN com diferentes concentrações de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$; os filmes irão apresentar diferentes quantidades de catião no seu interior dependendo da concentração em solução.

Na Figura 7.16 apresentam-se as respostas de frequência interpretadas gravimetricamente (ΔM vs E), de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em soluções $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN contendo diferentes concentrações de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ nomeadamente: 50 mmol dm^{-3} , Figura 7.16 a), 25 mmol dm^{-3} , Figura 7.16 b), $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, Figura 7.16 c) e $0,35 \text{ mmol dm}^{-3}$, Figura 7.16 d). O perfil da resposta gravimétrica varia, com a concentração de bário presente na solução de electrólito de suporte, sugerindo que as quantidades de bário que existem dentro do filme e que são trocadas com a solução durante o varrimento potenciodinâmico são diferentes.

Para uma concentração de bário em solução igual ou superior a 25 mmol dm^{-3} observa-se um perfil de variação de massa ao longo do potencial semelhante ao da Figura 7.7 a), que corresponde a um transporte iónico baseado essencialmente em espécies de bário (Ba^{2+} ou $[\text{Ba}.\text{ClO}_4]^+$). Para os filmes na presença de bário com uma concentração em solução igual ou inferior a $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, verifica-se que o perfil de variação de massa em

função do potencial é bastante diferente do observado para concentrações mais elevadas e assemelha-se ao perfil apresentado por um filme de Ni(II) na presença de 50 mmol dm⁻³ de LiClO₄ (Figura 7.9), em que se propôs que a compensação de carga do filme deve envolver além da troca de espécies de bário também a troca de íão ClO₄⁻.

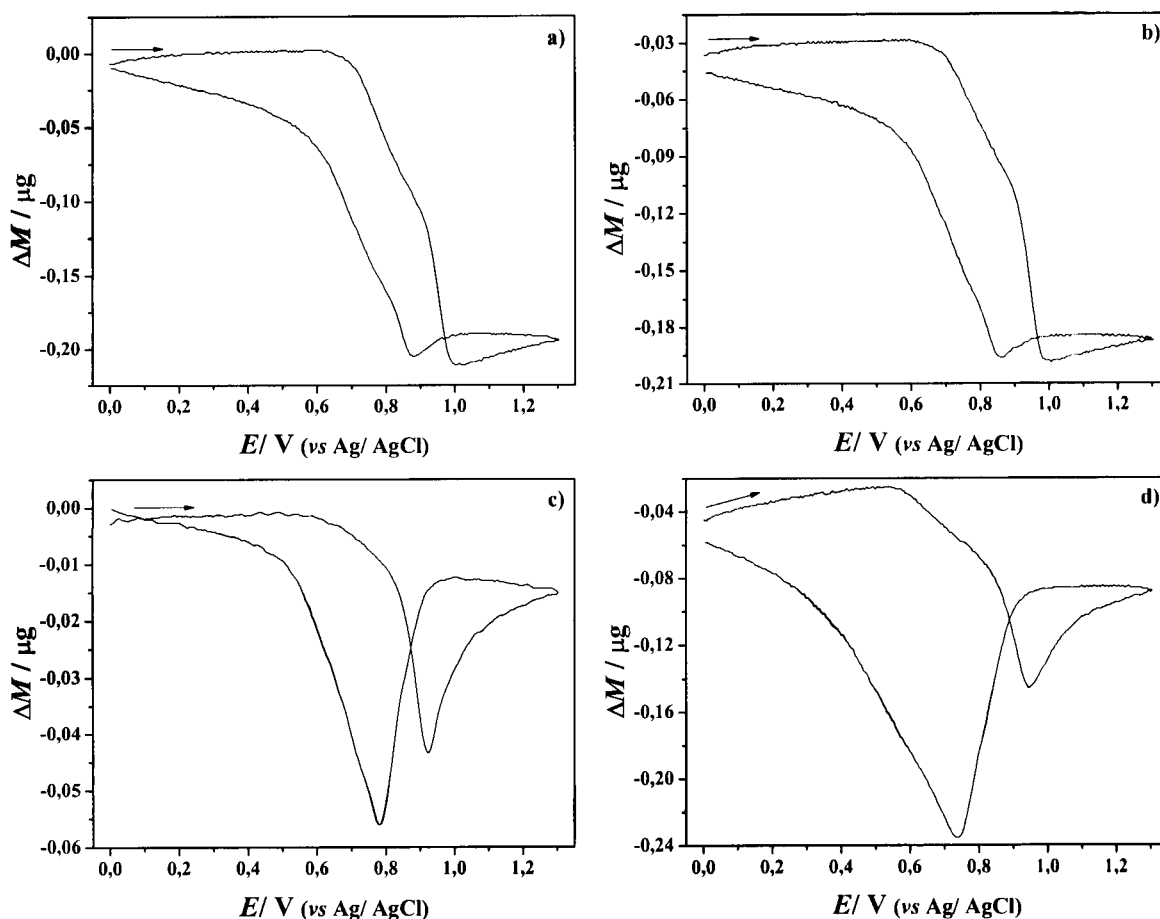


Figura 7.11: Representações gráficas de ΔM vs E da reposta de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma \sim 10$ nmol cm⁻²) adquirida a 0,02 V s⁻¹ numa solução 0,1 mol dm⁻³ TBAP/ CH₃CN contendo: (a) 50,00 mmol dm⁻³, (b) 25,00 mmol dm⁻³, (c) 1,00 mmol dm⁻³ e (d) 0,35 mmol dm⁻³ de Ba(ClO₄)₂.

Estes resultados sugerem que a quantidade de catião no interior do filme determina quais as espécies envolvidas no processo de compensação de carga que ocorre no filme durante o seu processo de oxidação-redução.

7.4- INFLUÊNCIA DA PSEUDO COROA NO RECONHECIMENTO ELECTROQUÍMICO

Para confirmar que a interacção dos cátions nos filmes de [M(3-MeOsaltMe)] (M= Ni ou Cu) ocorre no local receptor (pseudo coroa) existente na sua estrutura, registou-se a resposta gravimétrica de um filme de poli[Ni(saltMe)] na ausência e na presença de catião

bário; como se referiu anteriormente este filme não possui os grupos metoxilo não existindo portanto nenhum local receptor de cátions na sua estrutura.

O transporte iónico dos filmes de poli[Ni(saltMe)] em solução de TEAP/CH₃CN já se encontra publicado e está descrito que o ião perclorato é a espécie predominante responsável pela manutenção da electroneutralidade dos filmes durante o processo de oxidação-redução.^[171]

Na Figura 7.12 a) apresentam-se as respostas voltamétrica (i vs E) e gravimétrica (ΔM vs Q) obtidas a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ para um filme de poli[Ni(saltMe)] numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/CH₃CN na ausência e na presença de $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ Ba(ClO₄)₂.

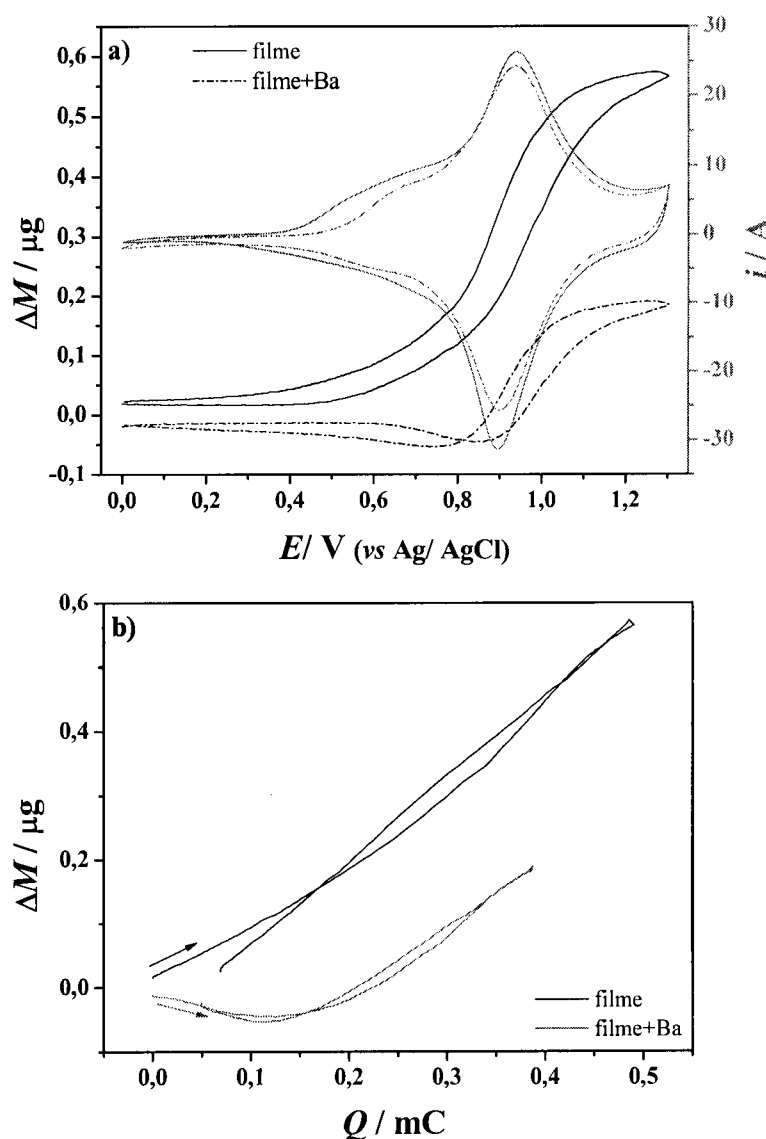


Figura 7.12: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da resposta de um filme de poli[Ni(saltMe)] ($\Gamma = 55 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/CH₃CN na ausência e na presença de $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ Ba(ClO₄)₂.

O comportamento do filme em TBAP/CH₃CN é semelhante ao observado para filmes idênticos estudados em TEAP/CH₃CN^[171] assim como para os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em TBAP/CH₃CN: observa-se um aumento de massa durante a oxidação do filme ($\Delta M \sim 433$ ng) e o inverso durante a redução ($\Delta M \sim 433$ ng). Estas características são indicativas da entrada de ClO₄⁻ durante o processo de oxidação do filme e a saída de ClO₄⁻ no processo de redução.

As respostas ΔM vs Q apresentam-se na Figura 7.12 b) para o filme de poli[Ni(saltMe)] em TBAP/CH₃CN na ausência e na presença de catião bário em solução e os valores de m das espécies envolvidas no processo de compensação de carga, estimados a partir dos declives desta representação, encontram-se na Tabela 7.7.

Tabela 7.7: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , apresentados por filmes de poli[Ni(saltMe)] por varrimento potenciodinâmico numa solução 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN na ausência e na presença de 0,05 mol dm⁻³ Ba(ClO₄)₂.

Região		v / V s ⁻¹	declive		m / g mol ⁻¹			
			ox.	red.	ox.		red.	
					z = 1	z= (+2)	z = 1	z= (+2)
Filme	i	0,02	8,14x10 ⁻⁴	1,30x10 ⁻³	78	-	125	-
	ii		1,48x10 ⁻³	-	143	-	-	-
Filme+Ba	i	0,02	3,80x10 ⁻⁴	4,90x10 ⁻⁴	37	73	47	94
	ii		1,27x10 ⁻³	1,03x10 ⁻³	123	245	99	199

O estudo dos filmes em TEAP/CH₃CN por EQCM/PBD revelaram que, no início da oxidação o mecanismo de compensação de carga envolve simultaneamente saída de catião (TEA⁺) e entrada de anião ClO₄⁻ e que, para valores de potencial mais elevados, além de entrada de anião ClO₄⁻ ocorre também entrada de solvente.^[171] Os valores obtidos para o filme em TBAP/CH₃CN sugerem o mesmo comportamento, para a região (i) deverá ocorrer a entrada de ClO₄⁻ acompanhada da saída de algum TBA⁺ e para a região (ii) deverá ocorrer a entrada de ClO₄⁻ acompanhado de 1 molécula de solvente ($m = 140,5$ g mol⁻¹).

Quando o filme de poli[Ni(saltMe)] se encontra na presença de bário, a resposta gravimétrica é apenas ligeiramente diferente da resposta observada na ausência de catião:

verifica-se uma diminuição de massa ($\Delta M \sim 32$ ng) na parte anódica, no intervalo de potencial $0,54 \text{ V} < E_a < 0,86 \text{ V}$, e só depois se observa o aumento de massa ($\Delta M \sim 231$ ng) no intervalo de potencial $0,86 \text{ V} < E_a < 1,30 \text{ V}$. Na parte catódica verifica-se o processo inverso, uma diminuição de massa de 244 ng no intervalo de potencial $1,30 \text{ V} > E_c > 0,74 \text{ V}$ e um ligeiro aumento de massa de 37 ng no intervalo $0,74 > E_c > 0,0 \text{ V}$. A diminuição de massa observada no início da oxidação do filme de poli[Ni(saltMe)] deverá corresponder à saída de uma pequena quantidade de catião bário que se pode encontra no interior do filme fisicamente ocluído, à semelhança do que acontece com o catião TBA^+ neste tipo de filmes.^[105, 171] Os valores de m estimados, sugerem assim a saída de Ba^{2+} acompanhada da entrada de ClO_4^- na região (i) e na região (ii) a entrada de ião ClO_4^- acompanhado de 1,5 moléculas de solvente ($m = 161 \text{ g mol}^{-1}$).

Apesar do perfil da variação de massa ao longo do potencial ser ligeiramente diferente do observado para o filme na ausência de bário, não se verifica alteração significativa do processo de compensação de carga para estes filmes na presença de catião bário. A fraca influência do catião na resposta voltamétrica e gravimétrica do filme de poli[Ni(saltMe)] são uma indicação de que apesar do catião se poder encontrar no interior do filme (demonstrada pela ligeira diminuição de massa no início da oxidação do filme) não ocorre interacção que justifique um papel activo do catião no processo de compensação de carga do filme, situação que é devida à inexistência de grupo receptor neste monómero.

7.5- ESTUDO DE FILMES DE POLI[Cu(3-MEOSALTME)] NA PRESENÇA DE $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ POR EQCM

O estudo da transferência de espécies por EQCM para os filmes de poli[Cu(3-MEOSaltMe)] só foi efectuado na presença de catião bário em solução. Assim, após a caracterização de um filme de poli[Cu(3-MEOSaltMe)] preparado com 2 ciclos de varrimento de potencial ($I = 145 \text{ nmol cm}^{-2}$) em $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , registaram-se as respostas voltamétrica (i vs E) e gravimétrica (ΔM vs E) a diferentes velocidades de varrimento de potencial numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN . Os resultados obtidos apresentam-se na Figura 7.13 a) para a velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$.

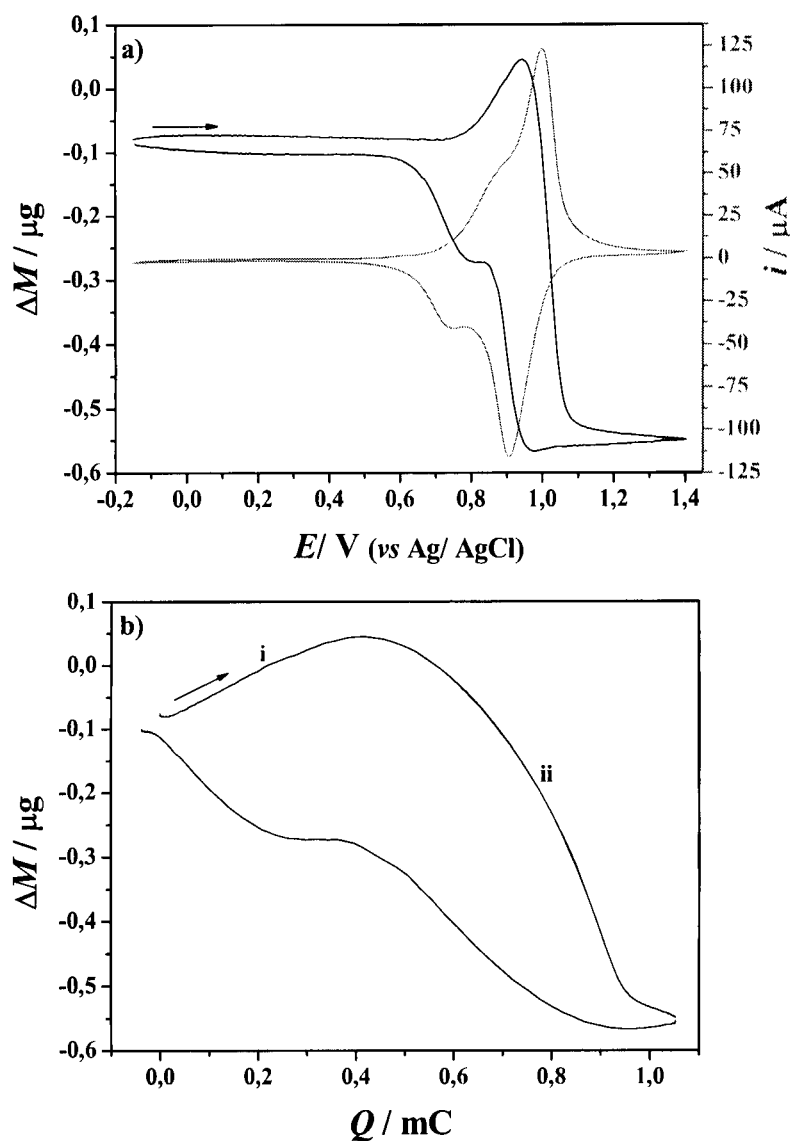


Figura 7.13: Representações gráficas de: (a) i vs E e ΔM vs E e (b) ΔM vs Q , da resposta de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] ($\Gamma = 145 \text{ nmol cm}^{-2}$) adquirida a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN .

A resposta electroquímica do filme de Cu(II) na presença de bário e a respectiva variação de massa ao longo do seu processo de oxidação-redução são bastante diferentes das observadas para o mesmo filme na ausência de catião, como se pode verificar na Figura 7.6 a), e apresenta algumas semelhanças com a resposta apresentada pelo filme de Ni(II) na presença de catião bário. A principal diferença da resposta gravimétrica apresentada pelo filme de Cu(II) relativamente ao filme de Ni(II) na presença de catião bário em solução, consiste na ocorrência de um aumento de massa no início da oxidação, após o qual se observa a diminuição de massa acentuada.

A variação de massa em função da carga consumida ao longo do processo de oxidação-redução do filme (ΔM vs Q) apresenta-se na Figura 7.13 b), e os valores de massa molar efectiva, m , das espécies envolvidas no processo de compensação de carga do filme (estimados a partir das regiões lineares do gráfico) encontram-se resumidos na Tabela 7.8 para experiências efectuadas a duas velocidades de varrimento de potencial (0,01 e 0,02 V s⁻¹).

Tabela 7.8: Valores dos declives da representação ΔM vs Q e da respectiva massa molar efectiva, m , obtidos a partir do varrimento potenciodinâmico a diferentes velocidades de varrimento, de filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] imersos numa solução 0,05 mol dm⁻³ Ba(ClO₄)₂/ 0,1 mol dm⁻³ TBAP/ CH₃CN.

Região	$v / V s^{-1}$	declive		$m_{ z =1} / g mol^{-1}$		$m_{z=(+2)} / g mol^{-1}$	
		ox.	red.	ox.	red.	ox.	red.
i	0,01	4,80x10 ⁻⁴	7,04x10 ⁻⁴	46	68	93	136
ii		1,71x10 ⁻³	7,07x10 ⁻⁴	165	68	330	136
i	0,02	3,82x10 ⁻⁴	7,99x10 ⁻⁴	37	77	74	-154
ii		2,01x10 ⁻³	7,21x10 ⁻⁴	194	70	388	139

Durante a oxidação do filme de Cu(II) na presença de bário obtêm-se dois valores de m correspondentes a duas regiões: região (i) à entrada de espécies no filme, que pode ser apenas solvente ($m= 41 g mol^{-1}$) ou ClO₄⁻ acompanhado de 1 molécula de solvente em sentido oposto ($m= 58,5 g mol^{-1}$) e região (ii) à saída de espécies do filme, que pode ser Ba²⁺ ou a espécie [Ba.ClO₄]⁺. No primeiro caso a entrada de ClO₄⁻ acompanhada de solvente em sentido oposto deve ser a hipótese mais provável uma vez que a este potencial já ocorre um processo faradaico e como tal, estão a ser criadas cargas positivas no filme que necessitam de ser compensadas. O catião bário acaba por ser o responsável pela compensação carga só mais tarde, sugerindo que ocorre uma forte interacção entre o catião e o filme que só é ultrapassada a partir de um determinado valor de potencial, próximo do pico de oxidação a $E_a= 0,94 V$. Refira-se que para o caso do complexo de Cu(II) a constante catião:complexo 1:2 em solução é bastante elevada.

À semelhança do que acontecia no filme de Ni(II) há duas espécies que podem ser responsáveis pela compensação de carga, o Ba²⁺ ou a espécie [Ba.ClO₄]⁺. No primeiro caso, e atendendo ao valor de m estimado a saída de Ba²⁺ deverá ser acompanhada pelo movimento de cerca de 5 ou 6 moléculas de solvente no mesmo sentido ($m= 352$ ou $383 g$

mol^{-1}) e a saída de $[\text{Ba}.\text{ClO}_4]^+$ deverá ser acompanhada pelo movimento de cerca de 1 ou 2 moléculas de solvente em sentido oposto ($m= 196$ ou 155 g mol^{-1}).

No sentido da redução observa-se apenas um único declive resultante de uma variação de massa positiva, o que significa que o movimento de espécies ocorre na direcção do filme. Como o filme está a ser reduzido, a espécie transferida deverá ser Ba^{2+} ($m= 137 \text{ g mol}^{-1}$) ou a espécie $[\text{Ba}.\text{ClO}_4]^+$ acompanhada de cerca de 4 moléculas de solvente em sentido oposto ($m= 73 \text{ g mol}^{-1}$).

7.6- ESTUDO DA REMOÇÃO DOS CÁTIONS DOS FILMES DE POLI[M(3-MEOSALTME)] POR VARRIMENTO POTENCIODINÂMICO EM TBAP/ CH_3CN

Como já foi referido nos Capítulos 5 e 6, é possível remover os cátions presentes nos filmes de Ni(II) e Cu(II), por varrimento em solução de electrólito de suporte ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN), obtendo-se as propriedades electroquímicas originais dos filmes sem cátions.

A remoção dos cátions dos filmes de Ni(II) e Cu(II) foi também monitorizada por EQCM e na Figura 7.14 apresentam-se a título exemplificativo as respostas voltamétrica e gravimétrica registadas numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN para um filme de poli[Ni(3-MEOSALTME)] e poli[Cu(3-MEOSALTME)], que estiveram previamente mergulhados numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e consequentemente possuem bário no seu interior.

Verifica-se para o filme de Ni(II), Figura 7.14 a), que a parte anódica do primeiro ciclo de varrimento de potencial tem um comportamento diferente dos varrimentos seguintes: ocorre uma perda de massa que sugere a saída de bário do filme. A partir do segundo ciclo de varrimento de potencial, a resposta gravimétrica é típica de filmes na ausência de cátions, assim como a respectiva resposta voltamétrica. Um comportamento idêntico foi observado para os filmes de poli[Cu(3-MEOSALTME)], como se pode constatar na Figura 7.14 b). Estes resultados confirmam que a composição da solução determina quais as espécies existentes no interior do filme e a sua quantidade, influenciando o mecanismo de compensação de carga ao longo do processo de oxidação-redução dos filmes derivados de [M(3-MEOSALTME)].

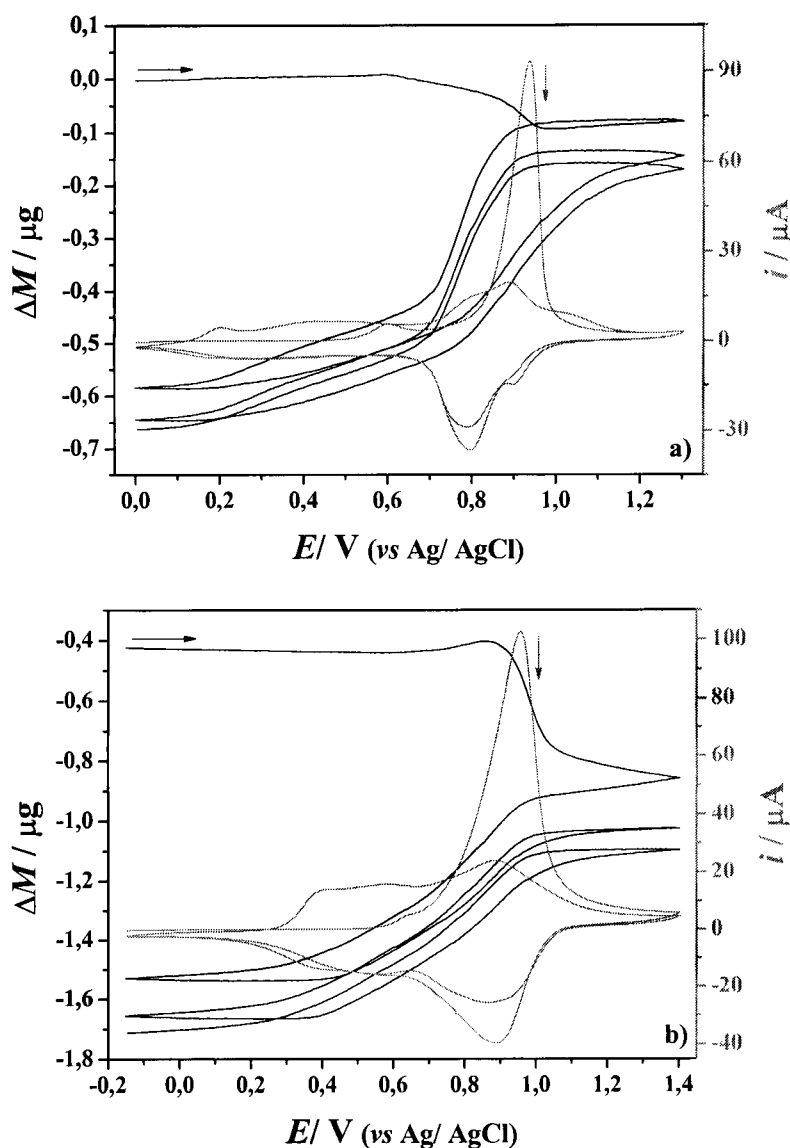


Figura 7.14: Representações gráficas de i vs E e ΔM vs E da reposta de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] (a) e poli[Cu(3-MeOsaltMe)] (b) adquirida a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN após contacto com uma solução contendo $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$.

7.7- PREPARAÇÃO DE UM FILME DE POLI[Ni(3-MEOSALTME)] NA PRESENÇA DE $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$

Efectuou-se também o estudo gravimétrico da deposição de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de bário, dado que os resultados apresentados no Capítulo 5 - secção 5.1.2 mostraram um processo de deposição diferente do observado para a deposição do filme na ausência de bário.

Na Figura 7.15 apresentam-se as respostas voltamétrica (i vs E) e gravimétrica (ΔM vs E) obtidas durante a deposição de um filme a partir de uma solução $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$

$\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN com cinco ciclos de varrimento de potencial a uma velocidade de varrimento de $0,020 \text{ V s}^{-1}$. A proporção complexo:bário é 1:1 em solução e segundo o diagrama de distribuição apresentado no Capítulo 5, Figura 5.14 a), a espécie predominante em solução é C.Ba^{2+} .

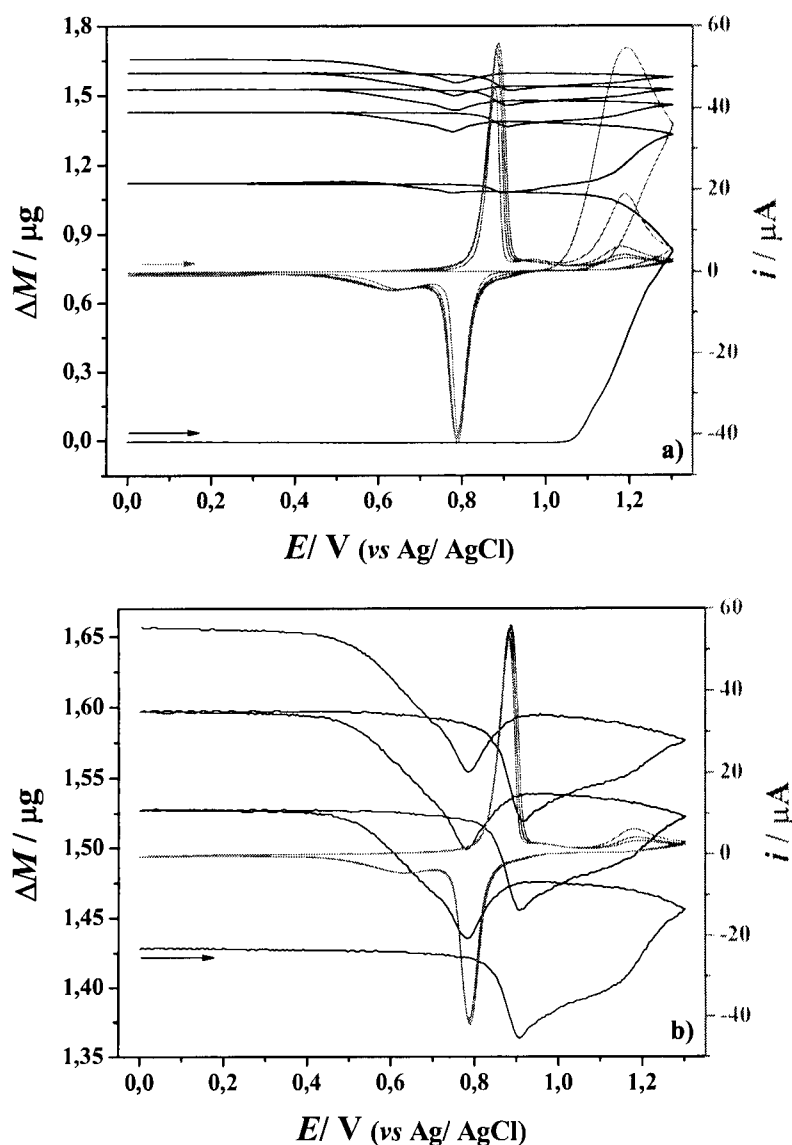


Figura 7.15: Voltamogramas cíclicos (i vs E) e respectiva resposta gravimétrica (ΔM vs E), relativos à deposição de um filme de poli $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$ na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, com 5 ciclos de varrimento de potencial no intervalo 0,0 V a 1,3 V e a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$ a partir de uma solução $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN . (b) Ampliação relativa aos últimos 3 ciclos de varrimento de potencial.

Durante o primeiro ciclo de varrimento de potencial observa-se um aumento de massa no eléctrodo a partir de 1,05 V na parte anódica do voltamograma cíclico até, 1,05 V na parte catódica; verifica-se ainda um ligeiro aumento de massa entre $0,78 \text{ V} > E_c > 0,53 \text{ V}$

na parte catódica do voltamograma cíclico, $\Delta M = 1,08 \mu\text{g}$ a $E_c = 0,78 \text{ V}$ e $\Delta M = 1,12 \mu\text{g}$ a $E_c = 0,53 \text{ V}$. No segundo ciclo de varrimento de potencial observa-se que o processo começa mais cedo (a $E_a = 0,82 \text{ V}$) com uma ligeira diminuição de massa, que deverá corresponder à oxidação do filme depositado durante o primeiro ciclo de varrimento de potencial com saída de cátion do filme; verifica-se depois um aumento de massa a partir de $E_a = 0,90 \text{ V}$ que é menor que o observado durante o primeiro ciclo. Na parte catódica deste ciclo de varrimento obtém-se: $\Delta M = 1,39 \mu\text{g}$ a $E_c = 0,91 \text{ V}$ e $\Delta M = 1,43 \mu\text{g}$ a $E_c = 0,45 \text{ V}$.

Nos ciclos de varrimento de potencial seguintes o aumento de massa no eléctrodo de trabalho diminui drasticamente, deixando de ser significativo a partir do 3º ciclo. Este resultado confirma os resultados descritos na Capítulo 5, indicando uma inibição do processo de deposição quando existe a espécie $C.Ba^{2+}$ em solução.

Na Figura 7.16 apresenta-se a variação de massa em função da carga consumida durante o processo de deposição do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de bário.

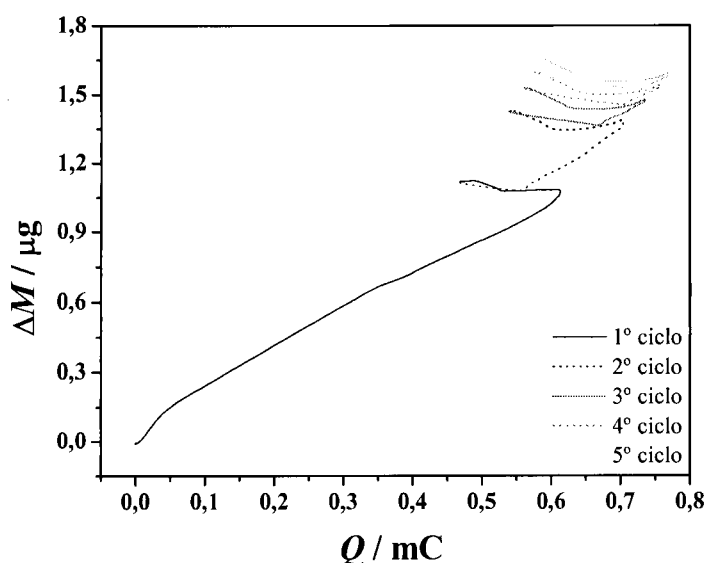


Figura 7.16: Representação gráfica de ΔM vs Q dos resultados apresentados na Figura 7.16 a) relativos à deposição de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de $Ba(ClO_4)_2$ com 5 ciclos de varrimento de potencial.

Observa-se uma linearidade da resposta gravimétrica em função da carga com um declive de 0,00153 no primeiro ciclo de varrimento de potencial que é inferior ao declive (0,00193) observado na deposição de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de cátions. O primeiro ciclo de varrimento de potencial apresenta 68% da variação de massa total observada durante os cinco ciclos de varrimento de potencial e 79% da carga consumida nesses ciclos, confirmando-se assim a limitação na deposição de filme ao longo dos ciclos de varrimento de potencial quando o bário está presente em solução.

A caracterização deste filmes em solução $1 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ mostrou que a transferência de iões no processo de oxidação-redução é semelhante à observada para os filmes preparados na ausência de cátions aos quais se adicionou os cátions posteriormente, ou seja, filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] preparados na ausência e na presença de bário apresentam comportamentos semelhantes de compensação de carga quando imersos em soluções idênticas. Isto indica que, apesar de o bário interferir na eficiência de polimerização, formam-se filmes idênticos aos obtidos durante a deposição na ausência de bário, apenas com um valor de Γ inferior.

7.8- CONCLUSÕES

O estudo da transferência de espécies efectuado aos filmes de poli[M(3-MeOsaltMe)] (M= Ni ou Cu), mostrou que ocorre uma mudança no processo de compensação de carga durante o processo de oxidação-redução quando os filmes contêm cátions no seu interior.

Genericamente, verificou-se para os filmes de níquel e cobre em solução de TBAP/CH₃CN ocorre um aumento de massa durante o processo de oxidação e uma diminuição de massa durante o processo de redução. A variação de massa observada é devida à troca de espécies entre o filme e a solução para a compensação de carga ocorrendo essencialmente a entrada de iões ClO_4^- para o filme durante a oxidação, e saída dos iões do filme para a solução durante o processo de redução.

Quando o filme possui cátions no seu interior, e quando estes existem também em solução, o processo de compensação de carga altera-se verificando-se uma diminuição de massa na oxidação e um aumento de massa na redução que corresponde à saída de espécies catiónicas do filme para a solução e vice-versa. O cátion potássio foi uma excepção apresentando um comportamento semelhante ao do filme na ausência de cátions. A extensão com que ocorre a saída de espécies catiónicas é dependente do cátion metálico, podendo também ocorrer movimento de iões ClO_4^- . Não foi no entanto possível discriminar de forma inequívoca quais as espécies envolvidas durante o processo de compensação de carga. A concentração de cátion em solução é também um factor determinante no tipo de espécies envolvidas na compensação de carga dos filmes.

A reversibilidade do processo de reconhecimento ficou demonstrada pela diminuição de massa observada durante o varrimento de um filme com cátions no interior em solução de TBAP/CH₃CN.

O estudo gravimétrico efectuado a um filme de poli[Ni(saltMe)], que não possui o local receptor de catiões, mostrou que não ocorre diferença significativa no processo de compensação de carga quando está na presença de uma elevada concentração de catiões bário, confirmando-se assim que a pseudo coroa é o local de alojamento dos catiões no interior do filme.

Esta técnica confirmou também que a presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ no processo de deposição do filme, inibe o crescimento contínuo do filme.



CAPÍTULO 8

Caracterização Morfológica e Elementar dos Filmes

Poliméricos

As técnicas de análise de superfície são importantes ferramentas na caracterização de interfaces modificadas com filmes. A espectroscopia fotoelectrónica de raios X (XPS) permite a caracterização estrutural e elementar de filmes condutores^[243, 270-276] e as técnicas microscópicas, electrónica de varrimento (SEM) e de força atómica (AFM) fornecem informação morfológica sobre os materiais.^[270, 271, 275, 277]

Neste Capítulo apresenta-se a caracterização dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] efectuada por XPS e de ambos os filmes de níquel e cobre por SEM e AFM na ausência e na presença dos catiões representativos Ba²⁺, Mg²⁺, Li⁺ e K⁺.

8.1-CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POR ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAIOS X

8.1.1- Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Ausência de Catiões

Depositararam-se filmes em eléctrodos de ITO, a partir de soluções 1 mmol dm⁻³ [Ni(3-MeOsaltMe)]/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN com 15 ciclos de varrimento de potencial e a uma velocidade de varrimento de 0,50 V s⁻¹. Após deposição, os filmes foram caracterizados por voltametria cíclica numa solução 0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN e às velocidades de varrimento de 0,10 V s⁻¹ e 0,01 V s⁻¹.

Os espectros de baixa resolução do complexo [Ni(3-MeOsaltMe)] e do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] apresentam picos intensos nas regiões C1s, O1s e Ni2p3 e ainda picos de mais baixa intensidade nas regiões N1s, e no caso do filme na região Cl2p.

Na Figura 8.1 apresentam-se os espectros de XPS de alta resolução das regiões C1s, O1s, Ni2p3 e N1s do complexo [Ni(3-MeOsaltMe)] e do filme poli[Ni(3-MeOsaltMe)]. Os espectros de alta resolução do complexo apresentam na região do C1s um pico a 285,7 eV, na região do O1s um pico a 533,1 eV e uma inflexão a 531,6 eV, na região do Ni2p3 dois picos a 873,0 e 855,8 eV e na região do N1s um pico a 388,9 eV. O filme polimérico apresenta os mesmos picos nas mesmas regiões mas deslocados para menores energias, cerca de 0,6 eV para todos os átomos referidos. No caso particular do espectros da região O1s não se observa claramente no filme, a inflexão a menores energias.

O deslocamento dos picos para menores energias nos espectros de alta resolução do filme para as regiões C1s, O1s, Ni2p3 e N1s indica que os respectivos átomos de carbono, oxigénio, níquel e azoto se encontram menos protegidos e como tal deverá haver uma

maior deslocalização de densidade electrónica na estrutura polimérica tal como o observado nos espectros electrónicos dos filmes (Capítulo 9).

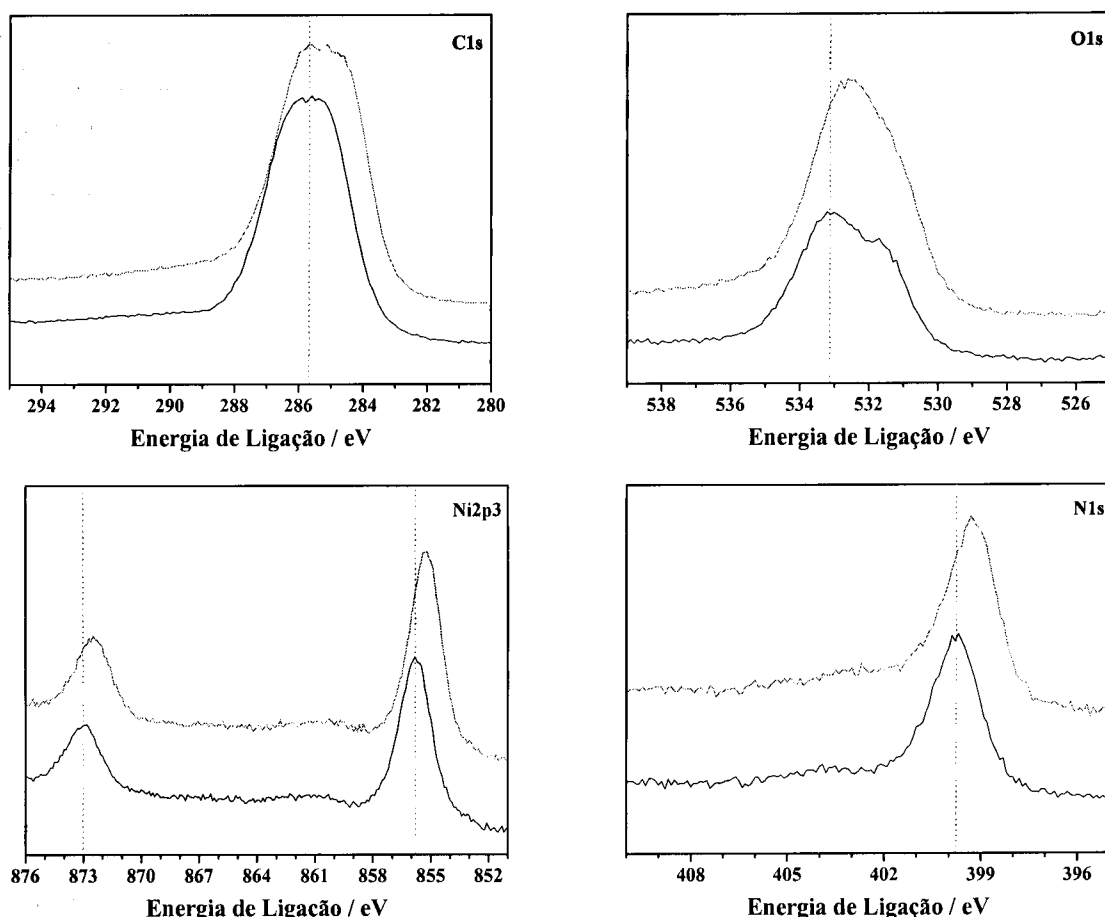


Figura 8.1: Espectros de XPS de alta resolução do complexo $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$ (linha a preto) e do filme $\text{poli}[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$ (linha a cinza) nas regiões C1s, O1s, Ni2p3 e N1s.

A partir da integração da área sob os picos das regiões O1s, N1s, C1s, Ni2p3 e Cl2p dos espectros de XPS de alta resolução, obtiveram-se as % atómicas dos diversos átomos analisados, e os resultados encontram-se resumidos na Tabela 8.1.

Para o complexo, o valor das razões atómicas N/Ni e O/N é semelhante aos esperados teoricamente ($\%_{\text{teórica}} = 2$) tendo em conta a estrutura molecular do complexo. No caso do filme, a razão N/Ni obtida pelos espectros de XPS é idêntica à do complexo, tal como esperado, no entanto a razão O/N é superior ao esperado. Este resultado pode ser explicado indirectamente pela presença de ião ClO_4^- no interior do filme. A presença desta espécie é dada inequivocamente pelo pico do Cl2p a 207,6 eV, que foi também observado por Deng *et. al.*^[270] em filmes de polipirrole.

Tabela 8.1: Análise elementar obtida por XPS a partir da integração da área sob os picos das regiões O1s, N1s, Cl2p, C1s e Ni2p3.

<i>Amost</i> <i>r</i> <i>a</i>	% Atômica					<i>N/</i>	<i>O</i>
	<i>C</i>	<i>N</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>C</i>		
<i>ITO</i>	32,	-	37,	-	-	-	-
<i>Compl</i>	77,	6,	13,	2,	-	2,	2,
<i>poli[Ni</i>	72,	5,	17,	2,	1,	2,	2,

8.1.2- Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Catiões

Efectuou-se posteriormente a caracterização por XPS de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] contendo catiões no seu interior. Dada a baixa sensibilidade do instrumento para o catião lítio, não foram efectuados estudos por XPS para filmes na presença deste catião.

Prepararam-se dois tipos de filmes nas mesmas condições usadas anteriormente (com 15 ciclos de varrimento de potencial e a uma velocidade de varrimento de 0,50 Vs⁻¹): (i) depositaram-se filmes de níquel e posteriormente adicionaram-se catiões à solução de electrólito de suporte e (ii) depositaram-se filmes de níquel na presença de catiões.

À semelhança do observado para o filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de catiões, também os espectros de baixa resolução dos filmes contendo catiões apresentam picos intensos nas regiões C1s, O1s e Ni2p3, e ainda picos de menor intensidade nas regiões N1s, Cl2p. Para os filmes contendo bário também se observou um pico na região Ba3d e os filmes contendo magnésio apresentaram um pico na região Mg1s. mas menos intenso do que o observado na região do Ba3d. No caso dos filmes contendo catião potássio, o pico da região K2p possui uma resolução muito fraca, sendo de difícil distinção da linha de base. A presença dos picos Ba3d, Mg1s e K2p, embora este último com fraca intensidade, confirma a existência dos catiões no interior do filme, quer para filmes depositados na presença dos catiões, quer para os filmes aos quais se adicionaram catiões após a deposição.

Na Figura 8.2 apresentam-se os espectros de alta resolução nas regiões Cl2p, O1s, Ni2p3 e N1s para os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] contendo os catiões bário, magnésio e potássio por adição dos catiões após a preparação dos filme e na Figura 8.3 apresentam-

se igualmente os espectros de alta resolução para as mesmas regiões, mas desta vez para os filmes preparados e caracterizados na presença dos cátions bário, magnésio e potássio.

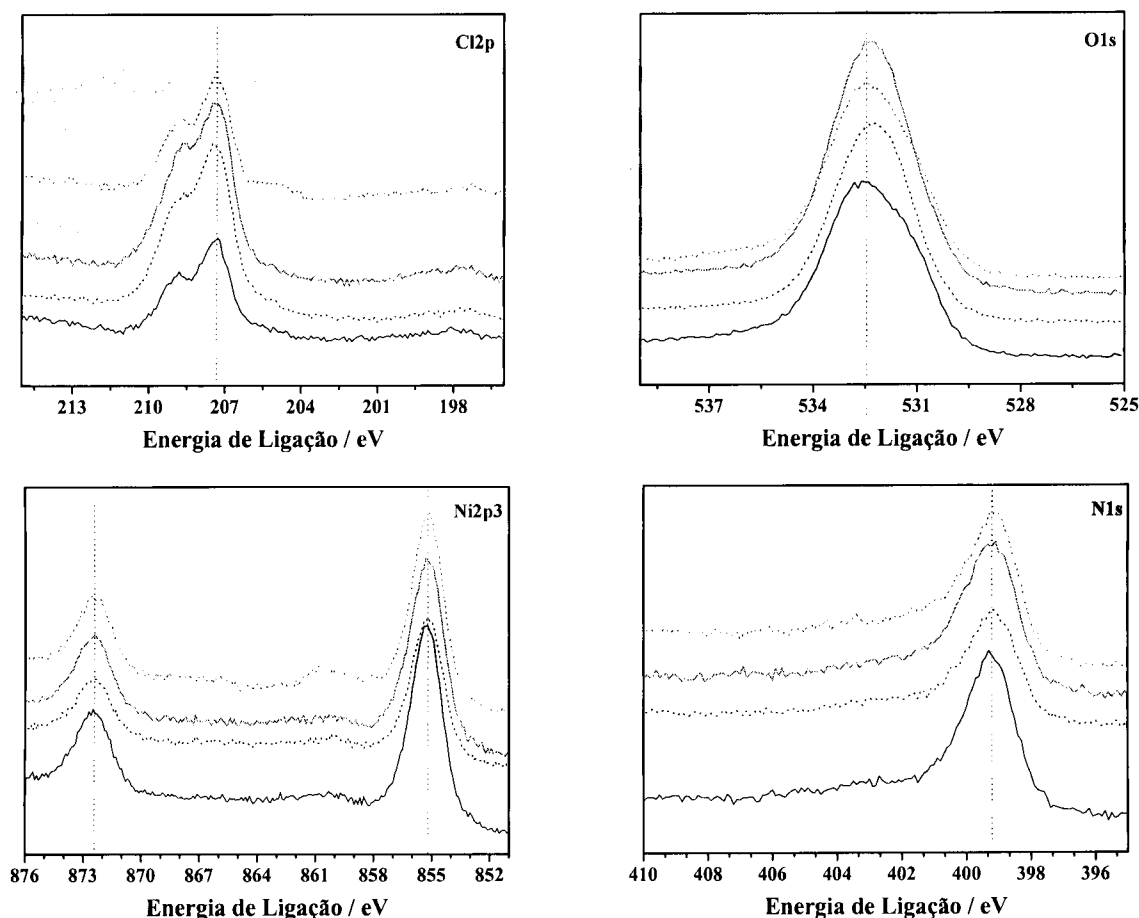


Figura 8.2: Espectros de XPS de alta resolução para os diversos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de cátions (—) e contendo $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (....), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (---) ou KClO_4 (-.-) por adição após a polimerização, nas regiões Cl2p, O1s, Ni2p3 e N1s.

Os filmes contendo os cátions, adicionados após a deposição, apresentam energias de ligação nas diversas regiões, muito semelhante às observadas para o filme na ausência de cátions. A região O1s é exceção pois apresenta ligeiras alterações na energia de ligação, especialmente para os filmes contendo bário e magnésio, verificando-se também uma maior simetria do pico.

Para os filmes preparados na presença de cátions, Figura 8.3, verifica-se genericamente que apenas no caso do cátion bário se observam desvios significativos para maiores energias dos picos nas regiões Cl2p e Ni2p3 e para menores energias dos picos nas regiões O1s e N1s. Estes resultados sugerem a existência de uma maior interação entre o cátion bário e a estrutura polimérica (pseudo coroa) relativamente aos restantes cátions, confirmando-se assim os resultados voltamétricos.

A alteração de energia de ligação na região O1s, mesmo nos filmes aos quais foi adicionado cátions, sugere que este átomo é mais afectado pela interacção dos cátions, confirmando-se assim o local de alojamento dos cátions na pseudo coroa.

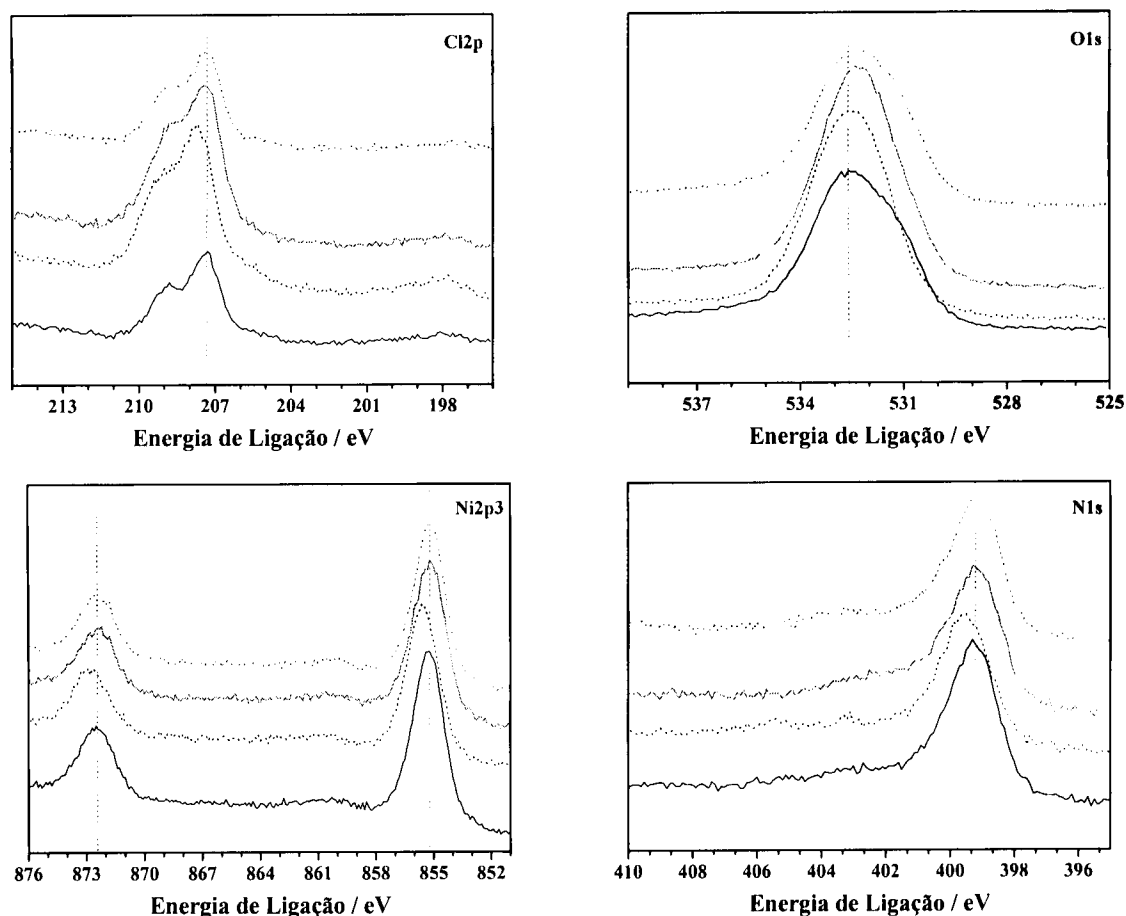


Figura 8.3: Espectros de XPS de alta resolução para os diversos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de cátions (—) e contendo Ba(ClO₄)₂ (....), Mg(ClO₄)₂ (---) ou KClO₄ (-.-) polymerizados na presença dos cátions, nas regiões Cl2p, O1s, Ni2p3 e N1s.

A integração dos espectros de XPS de alta resolução permite a obtenção das % atómicas para os diferentes elementos dos diversos filmes, cujos valores se apresentam resumidos na Tabela 8.2. Os valores das razões atómicas mais relevantes apresentam-se na Tabela 8.3.

Como já se referiu anteriormente para o filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] a razão N/Ni é a esperada tendo em conta a estrutura molecular do filme, a razão O/N é ligeiramente superior ao valor esperado (%_{teórica} = 2) e atribui-se à presença do ião ClO₄⁻ no interior do filme. Ambos os filmes contendo cátion potássio, preparados quer na ausência, quer na presença de potássio, apresentam razões N/Ni e O/N semelhantes às do filme na ausência de cátions; como o pico do potássio não possui resolução suficiente não se obtêm

valores para as razões K/Cl e K/Ni. Este resultado sugere que o potássio deverá entrar para o filme em menor extensão que os restantes catiões.

Tabela 8.2: Resultados de XPS obtidos a partir da integração da área sob os picos das regiões O1s, N1s, Cl2p, C1s, Ni2p3, Ba3d5 and Mg1s. Filme+M corresponde à adição de catião após a deposição do filme e Filme_M corresponde à deposição do filme na presença de catião.

Amos	% Atômica							
	C	N	O	N	C	B	M	
Film	7	5	1	2	1	-	-	-
Film	6	5	2	2	3	1	-	-
Film	6	5	2	2	2	-	0	-
Film	7	6	1	2	1	-	-	-
Film	6	5	2	2	2	1	-	-
Film	6	5	2	2	2	-	0	-
Film	7	5	1	2	1	-	-	-

a) não se detectou sinal

Tabela 8.3: Razão das espécies existentes nos diferentes filmes de níquel obtidos através dos resultados da análise elementar. Filme+M corresponde à adição de catião após a deposição do filme e Filme_M corresponde à deposição do filme na presença de catião.

	N/Ni	O/N	M/Cl	M/Ni
Filme	2,1	2,9	-	-
Filme+Ba	2,4	3,9	0,4	0,6
Filme+Mg	2,4	3,6	0,3	0,3
Filme+K	2,4	3,1	a)	a)
Filme_Ba	2,4	3,9	0,6	0,8
Filme_Mg	2,3	3,8	0,3	0,3
Filme_K	2,4	3,1	a)	a)

a) não se detectou sinal

Os filmes contendo bário apresentam uma razão superior de O/N o que sugere a existência de uma maior quantidade de ião ClO_4^- no interior do filme que deverá acompanhar a entrada do catião bário para o filme. A razão Ba/Ni é de 0,6 para o filme preparado na ausência de bário e de 0,8 para o filme preparado na presença de bário. Como

a análise de XPS é uma análise superficial, não é possível afirmar de forma inequívoca que existe mais catião num filme do que noutra, uma vez que este pode estar distribuído de uma forma não homogénea ao longo da espessura do filme. O facto do filme preparado na presença de catião ser mais fino (comprovado pelas imagens de SEM apresentadas na secção seguinte) poderá induzir uma distribuição do catião no filme de uma forma mais homogénea, e consequentemente originar uma maior razão Ba/Ni relativamente ao filme mais espesso.

Os filmes contendo magnésio também apresentam uma maior quantidade de oxigénio relativamente ao azoto, sugerindo também uma maior quantidade de ClO_4^- no filme. No entanto as razões Mg/Cl e Mg/Ni são inferiores às observadas para os filmes contendo bário, o que sugere que o magnésio existe no filme em menor quantidade, sendo a razão Mg/Ni de aproximadamente 0,3.

8.2-CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS FILMES POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

A caracterização morfológica foi efectuada por SEM a filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e a filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] preparados em condições idênticas, com 15 ciclos de varrimento de potencial a partir de uma solução 1 mmol dm^{-3} complexo/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e a uma velocidade de varrimento de $0,50 \text{ V s}^{-1}$.

Na Figura 8.4 apresentam-se as micrografias obtidas com diferentes ampliações, $500\times$ e $2500\times$, de um filme de níquel e de um filme de cobre depositados em condições semelhantes. Ambos os filmes apresentam uma morfologia muito semelhante do tipo granular com uma distribuição irregular ao longo da superfície, salientando-se uma maior densidade de grânulos nas micrografias do filme de cobre. Este resultado sugere uma maior espessura no caso do filme de cobre e confirma os resultados de voltametria que mostravam valores de grau de cobertura electroactiva superiores para este filmes. Esta morfologia é semelhante à observada para outros filmes de poli[Ni(salen)].^[12, 13]

Para averiguar se ocorre alteração da morfologia dos filmes quando existem catiões no seu interior, adquiriram-se as imagens de SEM de um filme de níquel ao qual de adicionou $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. As micrografias mostraram uma morfologia semelhante à do filme sem bário preparado em condições idênticas, mostrando que não haverá grande alteração da morfologia do filme após a adsorção de catiões no interior do filme.

Adquiriram-se ainda imagens de SEM a filmes de níquel e de cobre preparados na presença de catiões. Para tal, depositaram-se filmes a partir de soluções 1 mmol dm^{-3} MClO_4 / 1 mmol dm^{-3} complexo/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN com 15 ciclos de varrimento de potencial a uma velocidade de varrimento de $0,50 \text{ V s}^{-1}$. Na Figura 8.5 apresentam-se as micrografias dos diversos filmes nomeadamente: filmes de níquel preparados na presença de bário, magnésio e potássio e filme de cobre preparado na presença de bário.

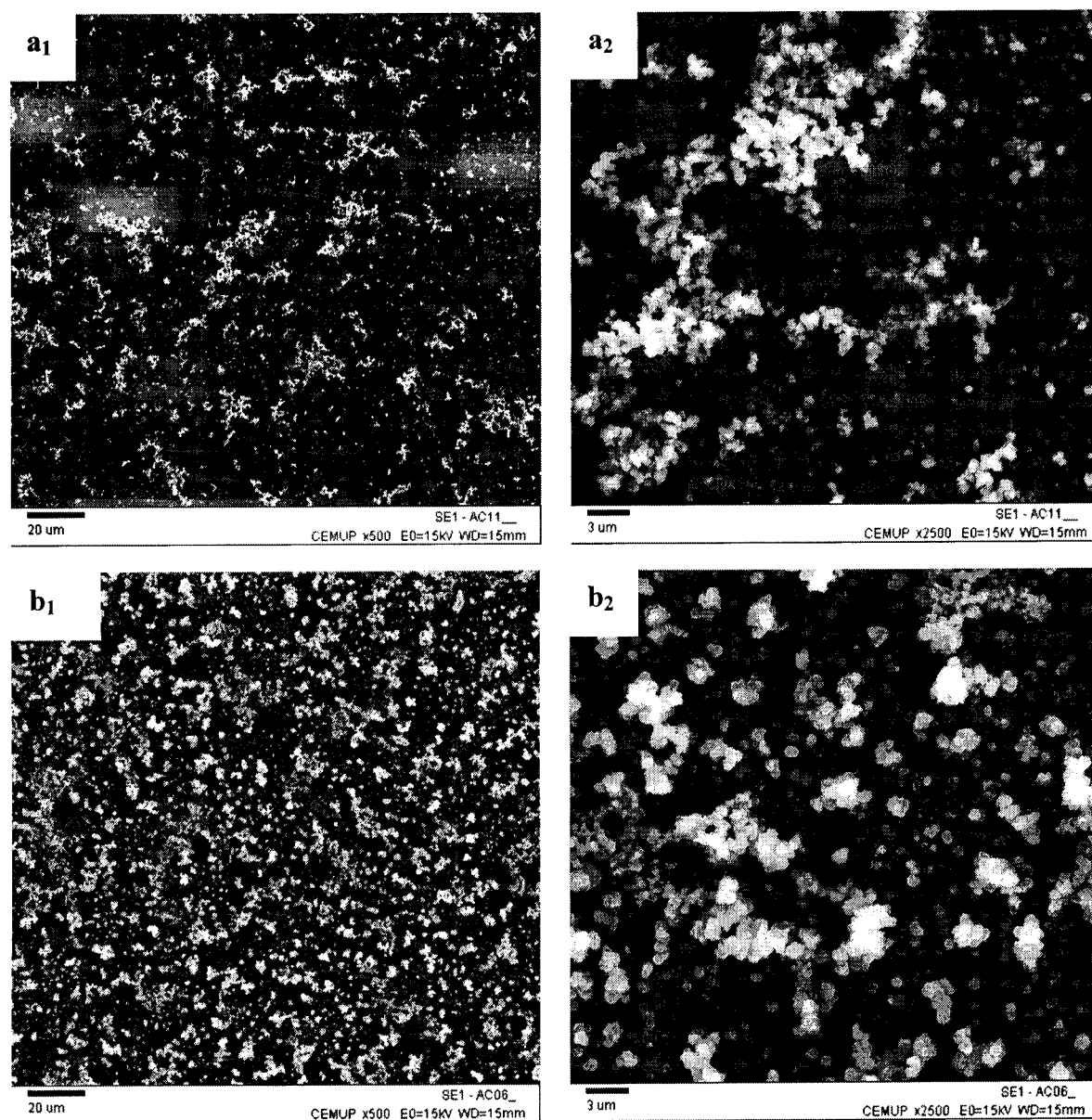
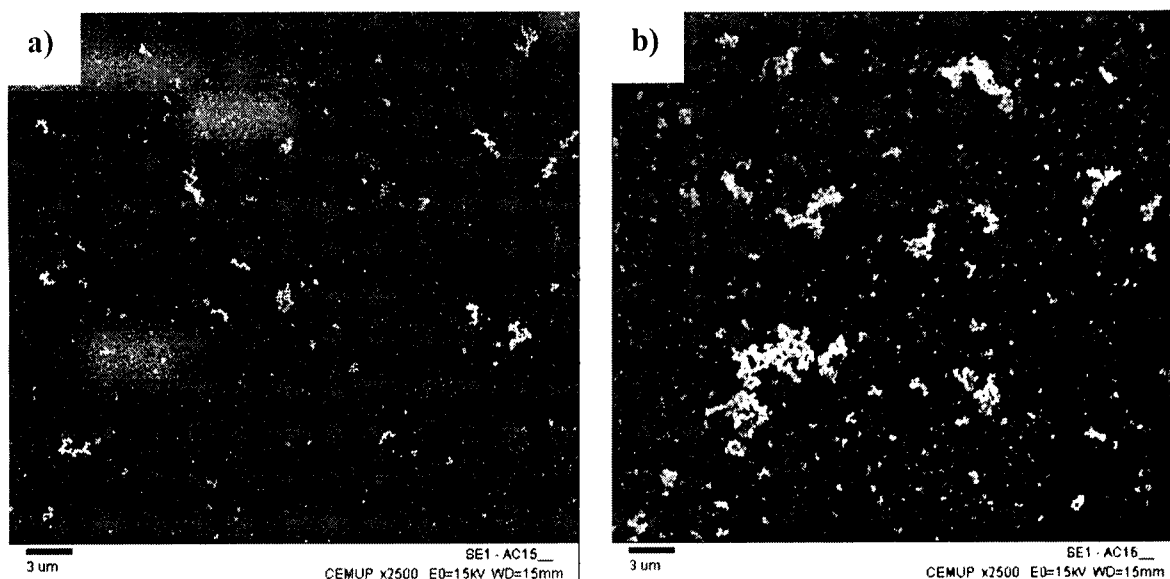


Figura 8.4: Micrografia de SEM de (a) filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] depositados com 15 ciclos de varrimento de potencial e (b) filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] depositado com 15 ciclos de varrimento de potencial. Micrografias com diferentes ampliações (1) 500× e (2) 2500×.

Todos os filmes apresentam uma morfologia semelhante e idêntica à observada anteriormente para os filmes na ausência de catiões: aspecto granular irregularmente

distribuído ao longo da superfície. Destaca-se no entanto, uma menor densidade de grânulos na superfície dos eléctrodos relativos aos filmes de níquel depositados na presença de catião bário ou magnésio, sendo a densidade menor no caso do filme depositado na presença de catião bário.

Nos restantes filmes não se verificam diferenças significativas, mesmo no caso do filme de cobre preparado na presença de bário, como se pode comparar com as micrografias da Figura 8.4 relativas a filmes de níquel e cobre na ausência de catiões. Este resultado sugere que o filme de níquel preparado na presença de bário ou magnésio apresenta uma espessura mais fina, sendo mais acentuada para o filme preparado na presença de bário, confirmando-se assim os resultados voltamétricos apresentados no Capítulo 5 que mostravam uma menor eficiência de polimerização para os filmes preparados na presença de bário. No caso do filme de cobre preparado na presença de bário não se havia verificado tal alteração, Capítulo 6, facto que é confirmado pelas imagens de SEM.



c)

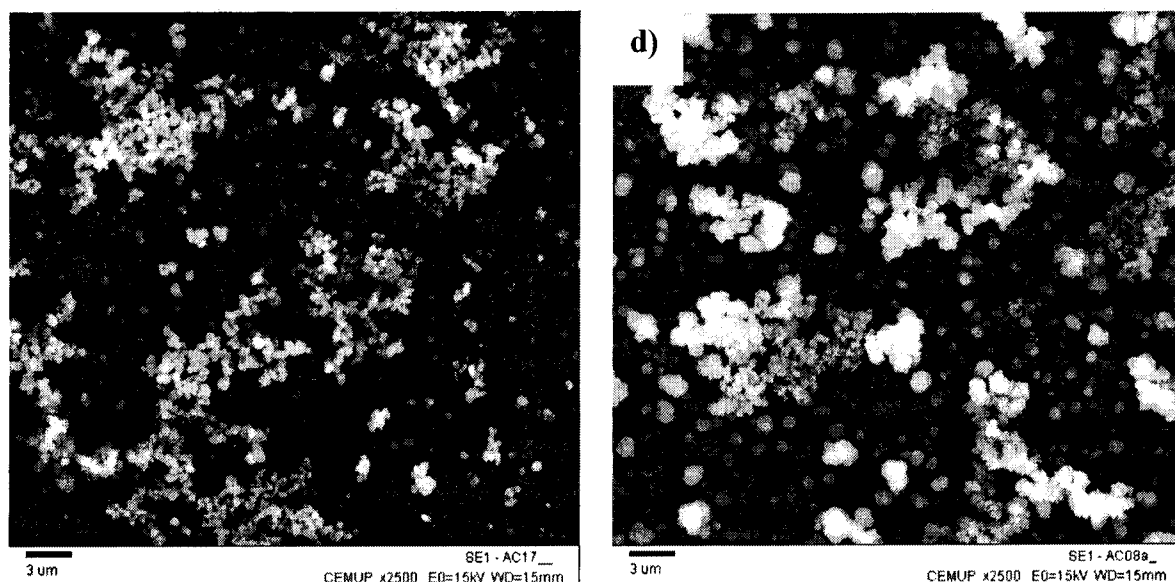
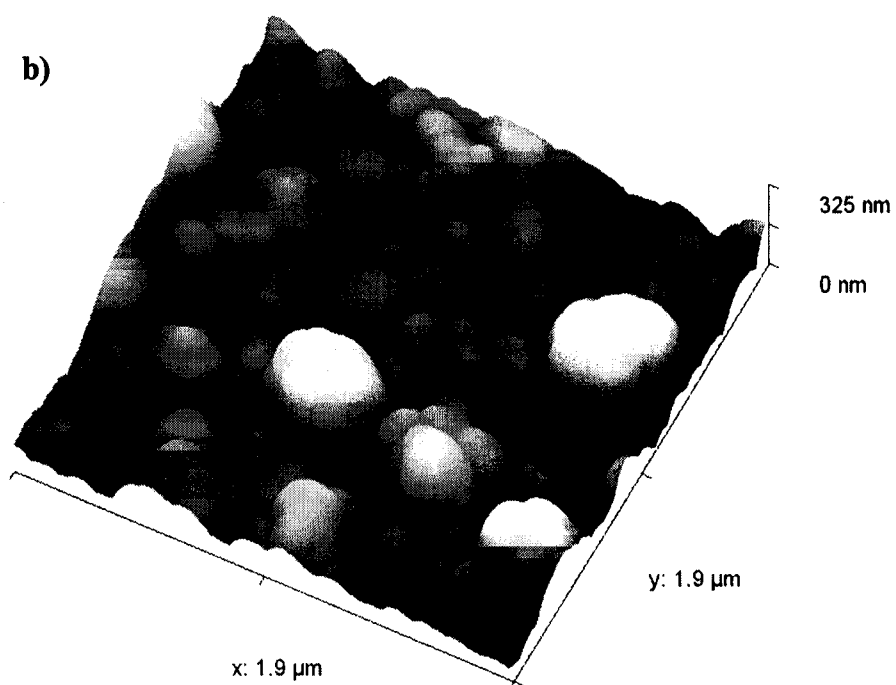
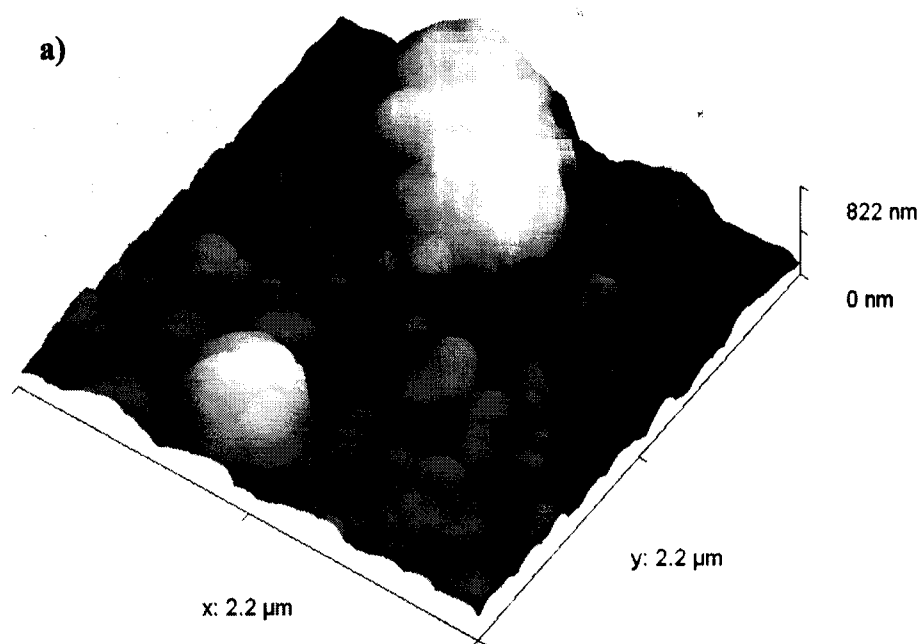


Figura 8.5: Micrografia de SEM de filmes depositados com 15 ciclos de varrimento de potencial a $0,50 \text{ V s}^{-1}$ de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] (a) na presença de bário, (b) na presença de magnésio, (c) na presença de potássio e (d) filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] depositado na presença de bário.

8.3-CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DOS FILMES POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÓMICA

A caracterização morfológica dos filmes foi também efectuada por AFM. Esta técnica permite a obtenção de imagens a uma escala muito menor comparativamente com a técnica de SEM, permitindo assim uma análise morfológica mais detalhada.

Depositaram-se filmes em eléctrodos de ITO com 15 ciclos de varrimento de potencial a $0,50 \text{ V s}^{-1}$ a partir de soluções 1 mmol dm^{-3} complexo/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN ou ainda na presença de 1 mmol dm^{-3} MClO_4 . Na Figura 8.6 apresentam-se a título exemplificativo as imagens de AFM adquiridas *ex situ* a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)], a filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] contendo bário (preparados na ausência e na presença de bário) e a um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)].



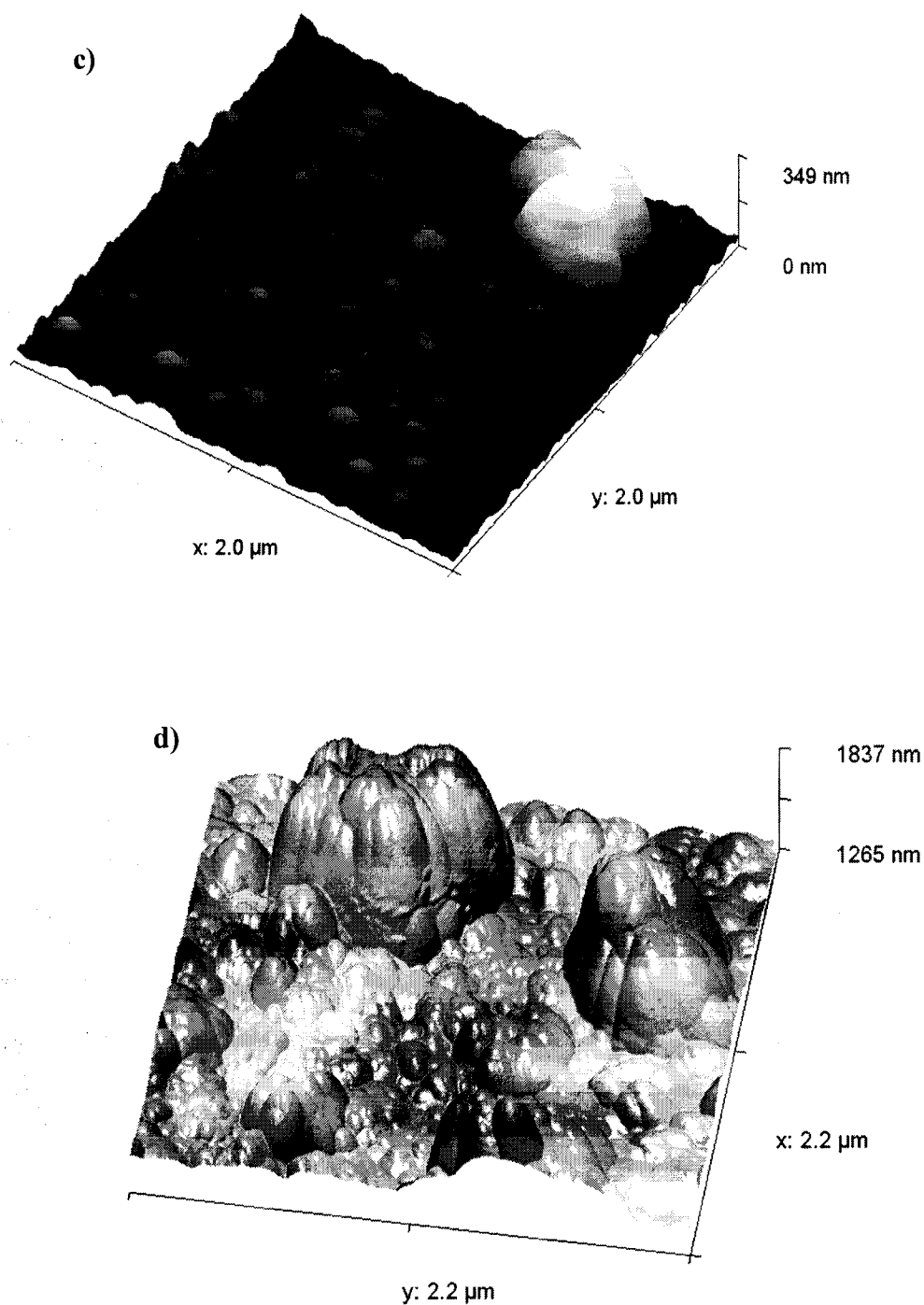


Figura 8.6: Imagens de AFM *ex situ* de filmes de (a) poli[Ni(3-MeOsaltMe)], (b) poli[Ni(3-MeOsaltMe)] contendo bário e (c) poli[Ni(3-MeOsaltMe)] contendo bário e preparado na presença de bário e (d) poli[Cu(3-MeOsaltMe)].

Todas as imagens apresentam uma morfologia globular/granular confirmando-se que a presença dos catiões não altera a morfologia do filme. No entanto a imagem do filme

preparado na presença de catião bário, Figura 8.5 c), apresenta um tamanho granular menor que o observado para os restantes filmes, sugerindo que este filme será mais fino, tal como observado nas imagens de SEM. Como em nenhuma imagem adquirida se observa a morfologia característica do eléctrodo de ITO, todos os eléctrodos parecem estar completamente cobertos de filme, pelo menos nas zonas analisadas por AFM.

8.4-CONCLUSÕES

Os resultados de XPS mostraram a existência de interacção dos diversos catiões no filme, sendo o catião bário aquele que apresenta maiores alterações. Como o espectro da região O1s foi o que apresentou alterações mais significativas para os filmes contendo catiões, confirmou-se que o local de interacção dos catiões é na pseudo coroa existente na estrutura do monómero.

As imagens de SEM mostraram para todos os filmes de níquel e cobre, na ausência e na presença de catiões uma morfologia granular distribuída irregularmente na superfície do eléctrodo. Observou-se ainda uma maior deposição para o filme de cobre confirmando-se os resultados voltamétricos apresentados no Capítulo 4.

Quando os filmes são preparados na presença de catião bário ou magnésio, verifica-se uma menor densidade de grânulos nas imagens de SEM para os filmes de níquel, não se verificando alterações significativas para o filme de cobre depositado na presença de bário.

As imagens de AFM dos filmes de níquel e cobre apresentam uma morfologia globular e no caso particular do filme de níquel preparado na presença de bário, observa-se uma diminuição do tamanho dos grânulos.

CAPÍTULO 9

Propriedades Electrónicas dos Filmes Poliméricos na Ausência e na Presença de Catiões

A espectroscopia electrónica é uma técnica muito usada no estudo de filmes electroactivos, dado que estes apresentam normalmente propriedades electrocrómicas.^[168, 46, 256-260, 263] É também uma técnica frequentemente utilizada no estudo das propriedades de reconhecimento molecular de diversos sistemas, quer em solução,^[40, 42, 262] quer em interfaces.^[29, 178, 204, 215, 261]

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos por espectroscopia de ultravioleta-visível *in situ*, durante a deposição e o varrimento potenciodinâmico de filmes de poli[M(3-MeOsaltMe)] (M= Ni ou Cu), na ausência e na presença dos catiões Ba²⁺, Mg²⁺, Li⁺ e K⁺. Pretende-se com este estudo avaliar as propriedades de reconhecimento iónico dos filmes através das suas propriedades electrónicas e simultaneamente estudar a influência da presença dos catiões na estrutura electrónica dos filmes no estado reduzido e oxidado no mecanismo de condução.

9.1- PROPRIEDADES ELECTRÓNICAS DOS FILMES DE POLI[Ni(3-MEOSALTME)] NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE CATIÕES

9.1.1- Deposição de Filmes de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e Caracterização em Solução de TBAP/CH₃CN

Adquiriram-se os espectros electrónicos (em intervalos de 0,01 V) durante a deposição de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com 5 ciclos de varrimento de potencial a partir de uma solução 1,0 mmol dm⁻³ [Ni(3-MeOsaltMe)]/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN, no intervalo de potencial 0,0 a 1,3 V e a uma velocidade de varrimento de 0,02 V s⁻¹.

Na Figura 9.1 a) apresentam-se os espectros electrónicos relativos ao varrimento anódico (0,0 a 1,3 V) do 1º ciclo de varrimento de potencial, referenciados à solução de TBAP/CH₃CN. Durante a oxidação, observa-se um aumento generalizado de absorvância em toda a região do visível ($\lambda > 450$ nm) para potenciais superiores a $E_a = 0,71$ V, que corresponde ao início do processo de oxidação, até $E_{pc} = 0,93$ V (início da onda catódica). Verifica-se depois uma diminuição de intensidade da absorvância até ao final do ciclo a 0,0 V.

Na Figura 9.1 b) encontram-se os espectros electrónicos relativos ao final do 1º, 3º e 5º ciclos de varrimento de potencial; verifica-se um aumento de absorvância no final de cada ciclo de varrimento de potencial em toda a região do visível, que está associado à

deposição de um filme no eléctrodo de ITO, que apresenta bandas electrónicas na região espectral estudada.

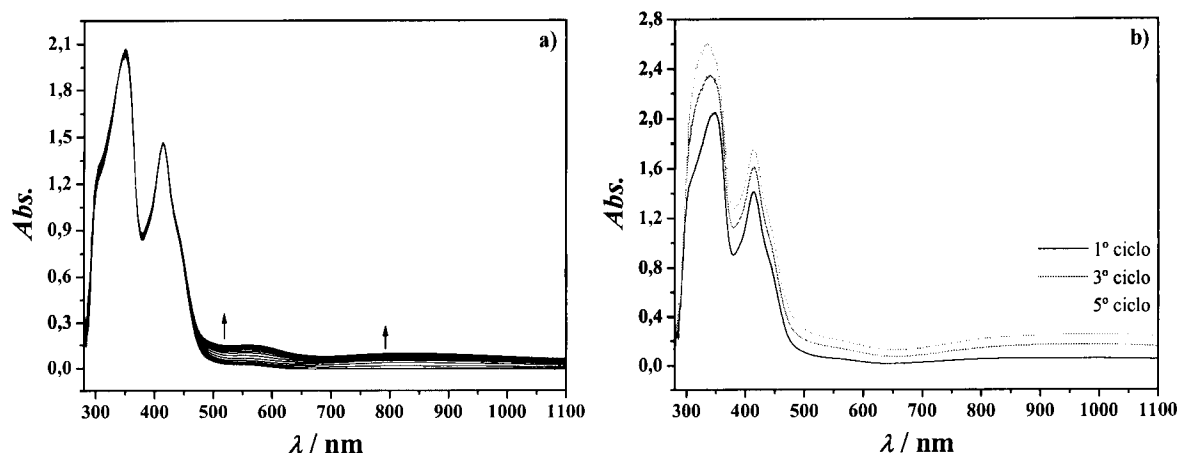


Figura 9.1: Espectros electrónicos adquiridos, (a) durante o varrimento anódico (0,0 a 1,3 V) do 1º ciclo de varrimento de potencial e (b) no final dos 1º, 3º e 5º ciclos de varrimento de uma solução $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , referenciados à solução de TBAP/ CH_3CN .

De forma a avaliar as propriedades electrónicas do filme formado, trocou-se a solução de complexo presente na célula por uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e adquiriram-se os espectros electrónicos, igualmente em intervalos de $0,01 \text{ V}$, durante o varrimento potenciodinâmico no intervalo $0,0$ a $1,3 \text{ V}$, e varrimento inverso.

Na Figura 9.3 apresentam-se os espectros electrónicos do complexo de $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$, e do respectivo filme poli $[\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]$ preparado com 5 ciclos de varrimento de potencial. O complexo e o filme no estado neutro, possuem espectros electrónicos semelhantes e típicos de compostos de $\text{Ni}(\text{II})$ com uma geometria quadrada plana.^[33] Observam-se bandas intensas a $\lambda < 450 \text{ nm}$, relativas a transições de transferência de carga (CT) e a transições que ocorrem entre orbitais do ligando (L-L) do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$ e $\pi^* \leftarrow n$. Observa-se também uma banda larga de mais baixa intensidade, a $\lambda \sim 550 \text{ nm}$, que não se encontra bem resolvida no espectro do filme, e que corresponde às transições electrónicas d-d que têm uma energia muito próxima, não estando por isso resolvidas ($d_{xy} \leftarrow \{d_{z^2}; (d_{xz}, d_{yz}) \text{ e } d_{x^2-y^2}\}$).^[44,45] Observa-se ainda no caso do filme, uma banda larga de baixa intensidade a valores de $\lambda > 700 \text{ nm}$ que corresponde à acumulação de carga no filme resultante do varrimento de potencial (ver explicação mais detalhada na secção 9.1.3).

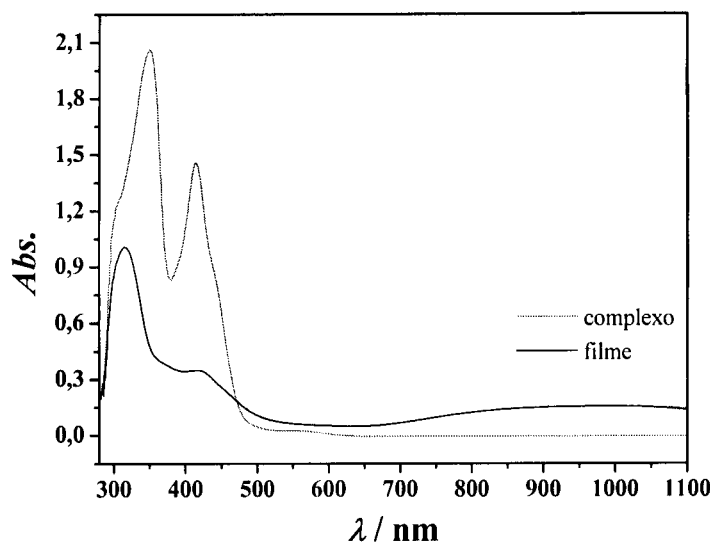


Figura 9.2: Espectros electrónicos da solução de complexo ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN) e do filme de $\text{poly}[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , referenciados ao espectro da solução TBAP/ CH_3CN .

Na Figura 9.4 apresentam-se os espectros electrónicos adquiridos durante o processo de oxidação, Figura 9.4 a), e durante o processo de redução, Figura 9.4 b), do filme de $\text{poly}[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ em solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN .

Durante a oxidação do filme no intervalo de potencial $0,0$ a $1,3 \text{ V}$, Figura 9.4 a), observam-se alterações na absorvância em certas regiões dos espectros. No intervalo $0,0 < E_a < 0,70 \text{ V}$ (espectros representados a preto), observa-se uma diminuição acentuada de intensidade na região $280 < \lambda < 350 \text{ nm}$, e um aumento de intensidade nas regiões compreendidas entre $350 < \lambda < 550 \text{ nm}$ e $650 < \lambda < 1100 \text{ nm}$. No intervalo de potencial compreendido entre $0,70 < E_a < 1,3 \text{ V}$ (espectros representados a cinza), observa-se uma diminuição de intensidade nas regiões compreendidas entre $300 < \lambda < 450 \text{ nm}$ e $650 < \lambda < 1100 \text{ nm}$, e um aumento de intensidade na região $450 < \lambda < 700 \text{ nm}$ ao longo do potencial.

As alterações no espectro electrónico do filme (aparecimento/desaparecimento de bandas) ao longo do varrimento de potencial, são mais facilmente visualizadas, se se representarem os respectivos espectros diferenciais, usando como referência o espectro adquirido no início de cada intervalo de potencial, neste caso a $0,0 \text{ V}$ e a $0,70 \text{ V}$. Assim, na Figura 9.5 apresentam-se os espectros diferenciais relativos ao processo de oxidação do filme de $\text{poly}[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ (Figura 9.4 a)). Os espectros adquiridos no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,70 \text{ V}$ encontram-se na Figura 9.5 a) referenciados ao espectro inicial registado a $0,0 \text{ V}$, e os espectros adquiridos no intervalo $0,70 < E_a < 1,3 \text{ V}$ encontram-se na Figura 9.5 b) referenciados ao espectro registado a $E_a = 0,70 \text{ V}$.

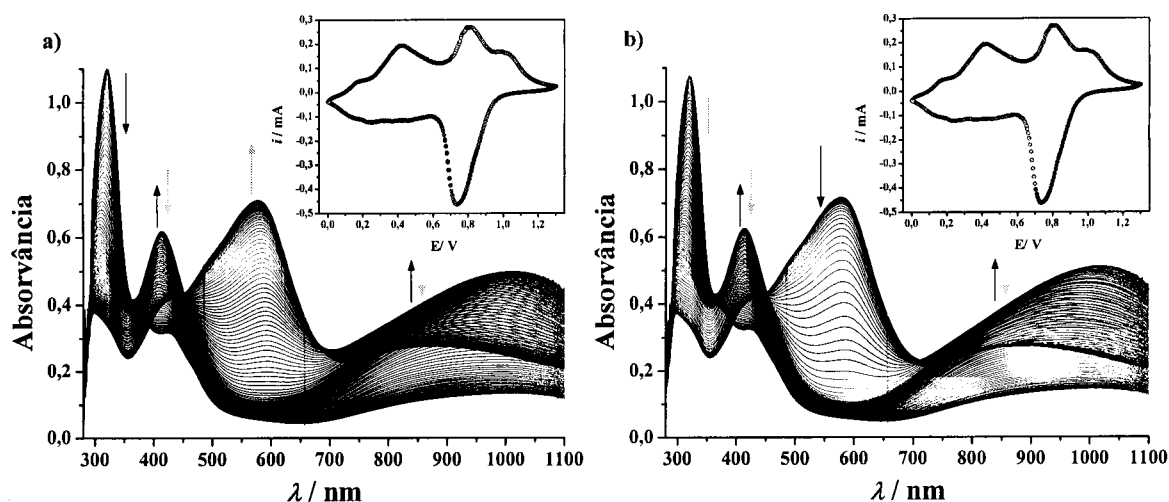


Figura 9.3: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação (a) e a redução (b) de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , em intervalos de $0,01 \text{ V}$; referenciados à solução de electrólito de suporte. Voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$.

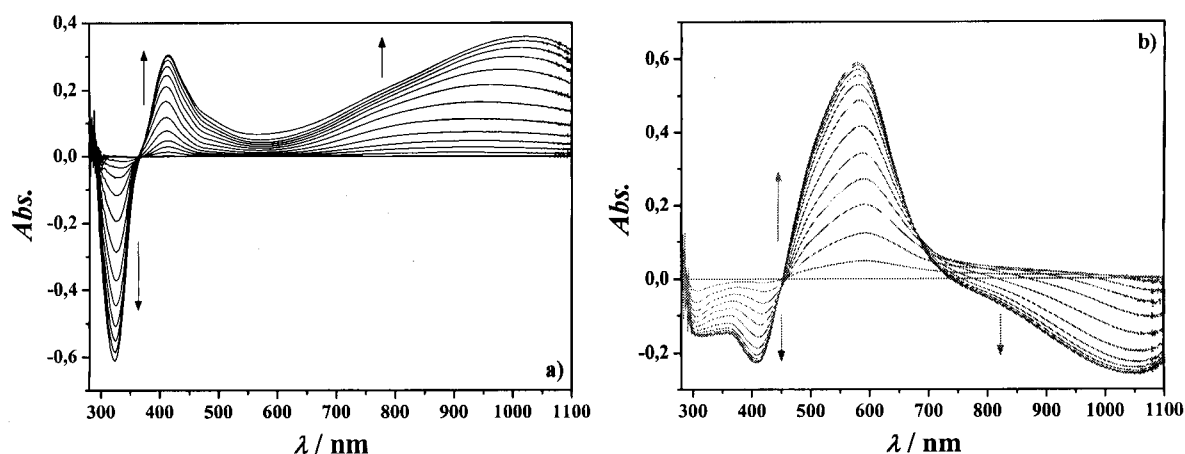


Figura 9.4: Espectros electrónicos adquiridos em intervalos de $0,05 \text{ V}$, durante a oxidação de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , no intervalo de potencial $0,0 < E_{pa} < 0,7 \text{ V}$ (a) e no intervalo $0,7 < E_{pa} < 1,3 \text{ V}$ (b), referenciados ao espectro adquirido a $0,0 \text{ V}$ e $0,7 \text{ V}$, respectivamente.

Nos espectros diferenciais relativos ao primeiro intervalo de potencial, $0,0 < E_a < 0,70 \text{ V}$, observam-se claramente 3 bandas electrónicas cuja absorvância varia: a banda a $\lambda_{\text{máx.}} = 323 \text{ nm}$ diminui de intensidade e as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} = 414 \text{ nm}$ e 1026 nm aumentam de intensidade. Nos espectros diferenciais relativos ao intervalo de potencial $0,70 < E_a < 1,3 \text{ V}$, observa-se que a banda a $\lambda_{\text{máx.}} = 323 \text{ nm}$ continua a diminuir, embora pareça estabilizar para valores de potencial mais elevados, as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 414 \text{ nm}$ e 1026 nm diminuem de intensidade e surge uma nova banda a $\lambda_{\text{máx.}} = 580 \text{ nm}$ que aumenta de intensidade com o aumento do potencial. Algumas destas bandas sofrem pequenos desvios nos valores de $\lambda_{\text{máx.}}$ com o potencial.

Os espectros electrónicos relativos à redução do filme, Figura 9.4 b), apresentam o comportamento inverso, obtendo-se no final do ciclo de varrimento de potencial um espectro semelhante ao adquirido no início do varrimento a 0,0 V.

O aparecimento/desaparecimento das bandas electrónicas ao longo do processo de oxidação-redução do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] é uma indicação de que estas estão relacionadas com a electroactividade dos filmes, à semelhança do que foi observado em filmes poliméricos semelhantes.^[18, 33]

9.1.2- Caracterização de Filmes de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Cátions

As propriedades electrónicas de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] foram também estudadas em solução de TBAP/CH₃CN na presença dos cátions representativos Ba²⁺, Mg²⁺, Li⁺ e K⁺. De seguida apresentam-se os resultados obtidos para filmes de Ni(II) na presença dos cátions alcalino-terrosos, Ba²⁺ e Mg²⁺ e a seguir para filmes de Ni(II) na presença dos cátions alcalinos, Li⁺ e K⁺.

a) Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de Ba(ClO₄)₂ e Mg(ClO₄)₂

Os espectros electrónicos foram registados em intervalos de 0,01 V, durante o varrimento potenciodinâmico de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de catião bário ou magnésio, a uma velocidade de varrimento de 0,02 V s⁻¹ e no intervalo de potencial 0,0 a 1,3 V.

Os espectros electrónicos do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] adquiridos na presença de catião bário ou magnésio no estado neutro, são semelhantes ao espectro electrónico do filme na ausência de cátions, mas com as bandas electrónicas deslocadas em ambos os casos para maiores energias: $\lambda_{\text{máx.}}$ = 310 e 306 nm (321 nm), 408 e 402 nm (414 nm) e $\lambda \sim$ 987 e 931 nm (997 nm) para os filmes na presença de catião bário e magnésio, respectivamente (os valores entre parêntesis referem-se ao filme na ausência de catião). Este desvio é uma indicação de que ocorre interacção dos cátions no local receptor.

Na Figura 9.7 encontram-se os espectros electrónicos registados ao longo do varrimento anódico (0,0 a 1,3 V) de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] numa solução 0,30 mmol dm⁻³ Ba(ClO₄)₂/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN e na Figura 9.7, encontram-se os espectros relativos a um filme semelhante numa solução 5 mmol dm⁻³ Mg(ClO₄)₂/0,1 mol dm⁻³ TBAP/CH₃CN.

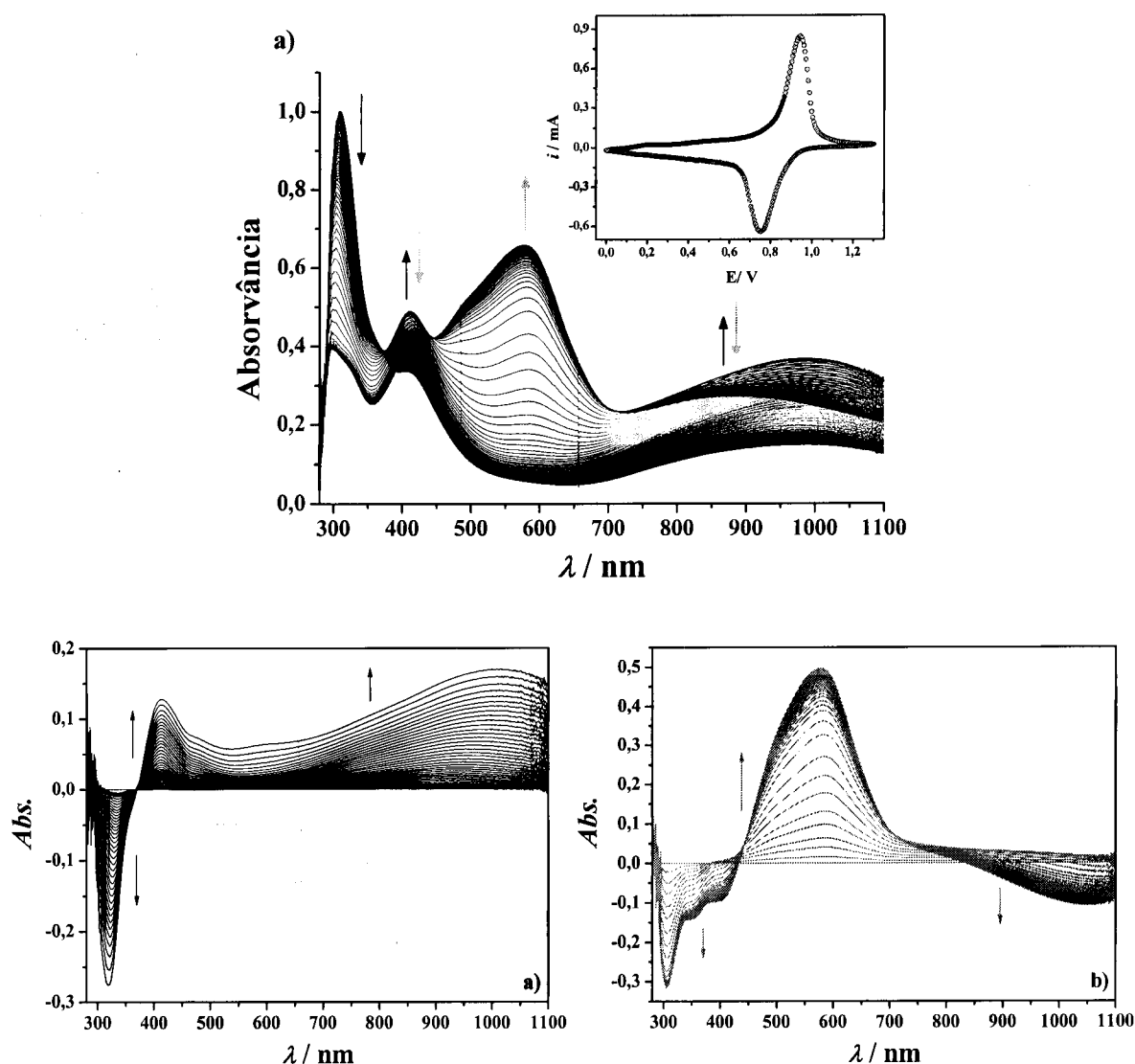


Figura 9.5: Espectros electrónicos adquiridos em intervalos de 0,01 V, durante a oxidação de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] numa solução $0,30 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$, e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,87 \text{ V}$ (a) e no intervalo $0,87 < E_a < 1,3 \text{ V}$ (b), referenciados ao espectro adquirido a 0,0 V e 0,87 V, respectivamente.

À semelhança do observado para o filme na ausência de cátions, os espectros electrónicos dos filmes na presença de catião bário ou magnésio apresentam também dois comportamentos distintos ao longo do processo de oxidação. No intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,87 \text{ V}$ observa-se uma diminuição de intensidade na região $280 < \lambda < 370 \text{ nm}$, um aumento significativo da absorvância nas regiões $370 < \lambda < 450 \text{ nm}$ e $700 < \lambda < 1000 \text{ nm}$ e um ligeiro aumento da absorvância na região $450 < \lambda < 700 \text{ nm}$ a valores de potencial acima de 0,75 V. No intervalo de potencial $0,87 < E_a < 1,3 \text{ V}$, observa-se agora um claro aumento de absorvância na região $450 < \lambda < 700 \text{ nm}$ e uma diminuição de absorvância nas regiões

$280 < \lambda < 450$ nm e $700 < \lambda < 1100$ nm com o aumento do potencial. No varrimento catódico observa-se o processo inverso, à semelhança do que se observou para o filme na ausência de cations.

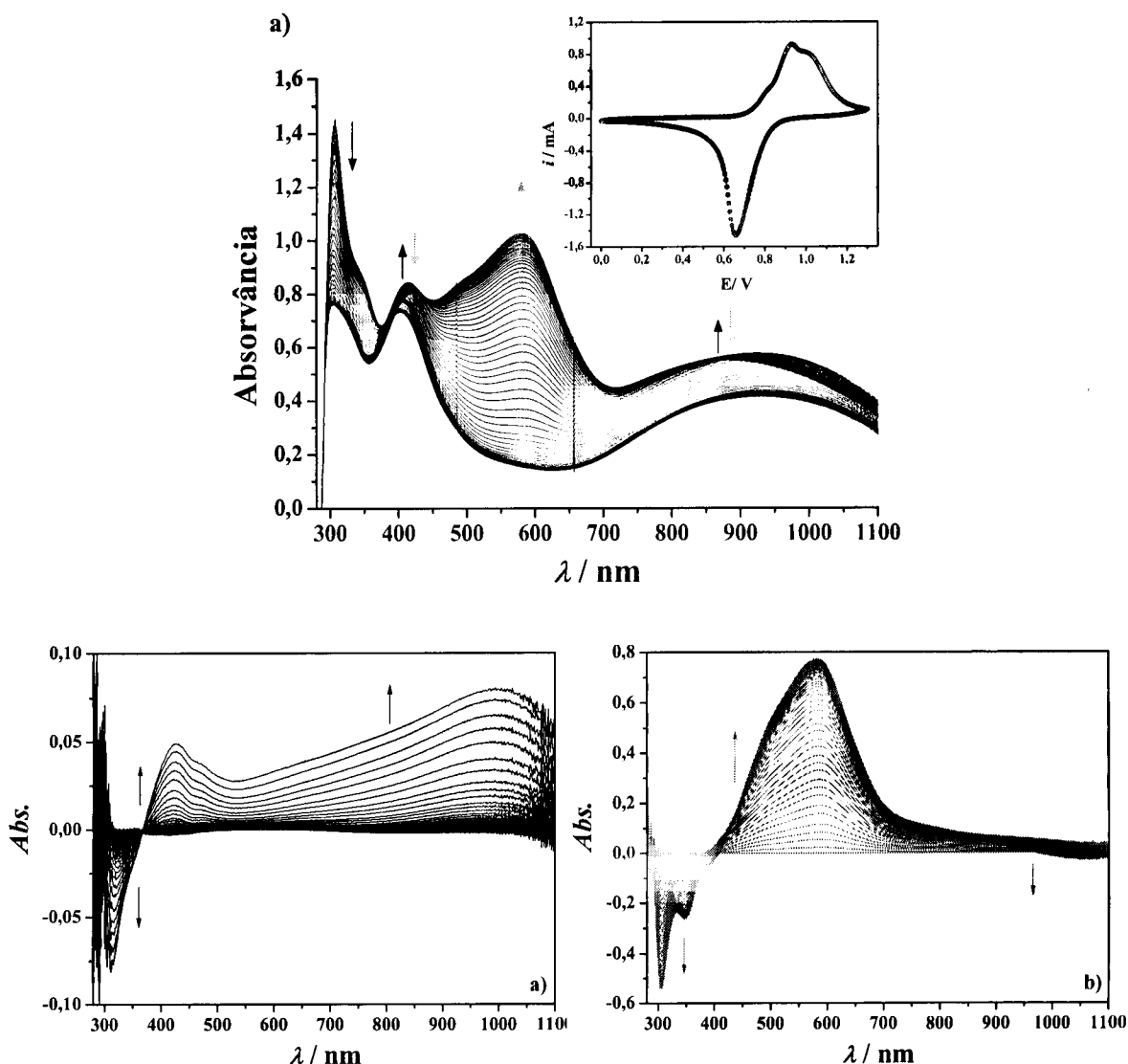


Figura 9.6: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] numa solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Mg(ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$, em intervalos de $0,01 \text{ V}$, e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,87 \text{ V}$ (a) e no intervalo $0,87 < E_a < 1,3 \text{ V}$ (b), referenciados ao espectro adquirido a $0,0 \text{ V}$ e $0,87 \text{ V}$, respectivamente.

Nos espectros diferenciais apresentados nas Figuras 9.6 e 9.7 para filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de catião bário e magnésio, respectivamente, observa-se (os valores entre parêntesis referem-se ao filme na presença de catião magnésio): no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,87 \text{ V}$ uma banda a $\lambda_{\text{máx.}} = 319$ (318) nm que diminui de intensidade ao longo do potencial e as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} = 414$ (426), e 1020 (996) nm que

aumentam significativamente de absorvância com o aumento do potencial. Nos espectros diferenciais relativos ao intervalo de potencial $0,87 < E_a < 1,3$ V é possível observar as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} = 304$ (306), 351 (346), 401 (397) e 1052 (1054) nm diminuem de intensidade ao longo do potencial e a banda a 579 (581) nm que aumenta de intensidade com o aumento do potencial. Em comparação com os espectros diferenciais relativos ao filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de cátions, observa-se mais uma banda electrónica no segundo intervalo de potencial para os filmes na presença de cátions bário ou magnésio, a $\lambda_{\text{máx.}} = 351$ (346) nm; as restantes bandas são semelhantes para todos os filmes. Tal como se referiu anteriormente, também aqui se observam desvios no valor de $\lambda_{\text{máx.}}$ das bandas ao longo do potencial.

b) Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de LiClO_4 ou KClO_4

Os espectros electrónicos dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] foram adquiridos em intervalos de 0,01 V, em soluções $0,30 \text{ mmol dm}^{-3}$ LiClO_4 ou $1,25 \text{ mmol dm}^{-3}$ $\text{KClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , durante o varrimento potenciodinâmico no intervalo 0,0 a 1,3 V e a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Nas Figuras 9.8 e 9.9, apresentam-se os espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação dos filmes na presença de cátion lítio e potássio, respectivamente.

À semelhança do observado anteriormente, quer para o filme na ausência de cátions, quer para o filme na presença de cátions alcalino-terrosos, também para os filmes na presença de cátions alcalinos se observam dois comportamentos distintos das bandas electrónicas ao longo do varrimento anódico. No intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,79$ V observa-se uma diminuição de intensidade na região $280 < \lambda < 350$ nm e um aumento de absorvância nas regiões $370 < \lambda < 550$ nm e $650 < \lambda < 1100$ nm; no intervalo de potencial $0,79 < E_a < 1,3$ V observa-se o aumento de intensidade na região $450 < \lambda < 700$ nm e uma diminuição de intensidade nas regiões acima mencionadas ($370 < \lambda < 550$ nm e $650 < \lambda < 1100$ nm). No sentido da redução, também se observa o processo inverso, sendo o espectro electrónico registado no final do ciclo de varrimento, semelhante ao espectro inicial.

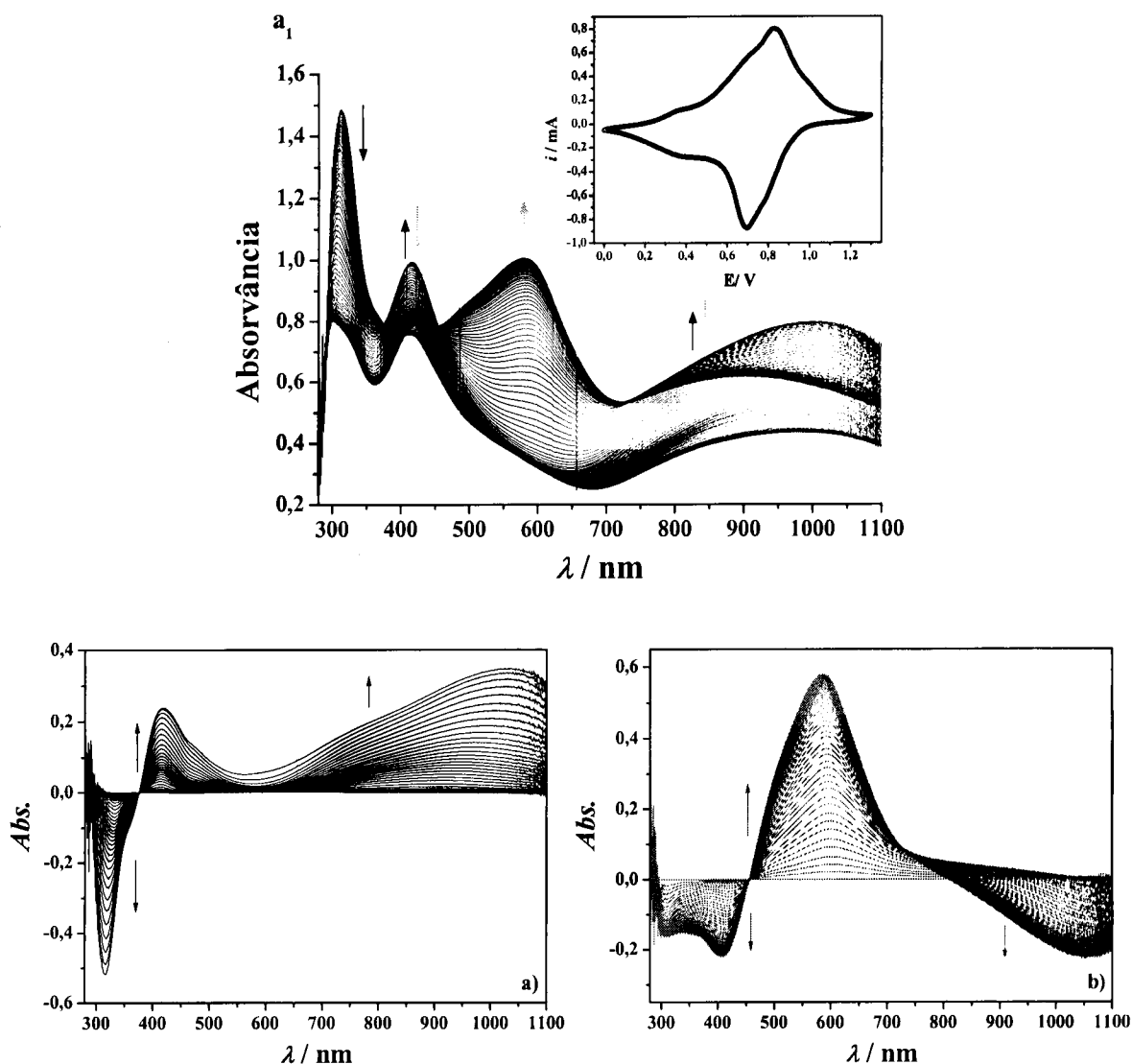


Figura 9.7: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em soluções $0,30 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,79 \text{ V}$ (a) e no intervalo $0,79 < E_a < 1,3 \text{ V}$ (b), referenciados ao espectro adquirido a $0,0 \text{ V}$ e $0,79 \text{ V}$, respectivamente.

Nos espectros diferenciais observa-se no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,79 \text{ V}$ a banda a $\lambda_{\text{máx.}} = 314 \text{ (318) nm}$ que diminui de intensidade e as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} = 418 \text{ (414) nm}$ e 1030 (1014) nm que aumentam de intensidade com o aumento do potencial; no intervalo de potencial $0,79 < E_a < 1,3 \text{ V}$ verifica-se que a banda a $\lambda_{\text{máx.}} = 314 \text{ (318) nm}$ continua a diminuir de intensidade embora menos significativamente estabilizando a potenciais elevados, as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} = 418 \text{ (414) nm}$ e 1030 (1014) nm diminuem agora de intensidade e a banda a $\lambda_{\text{máx.}} = 586 \text{ (581) nm}$ aumenta de intensidade com o aumento do potencial.

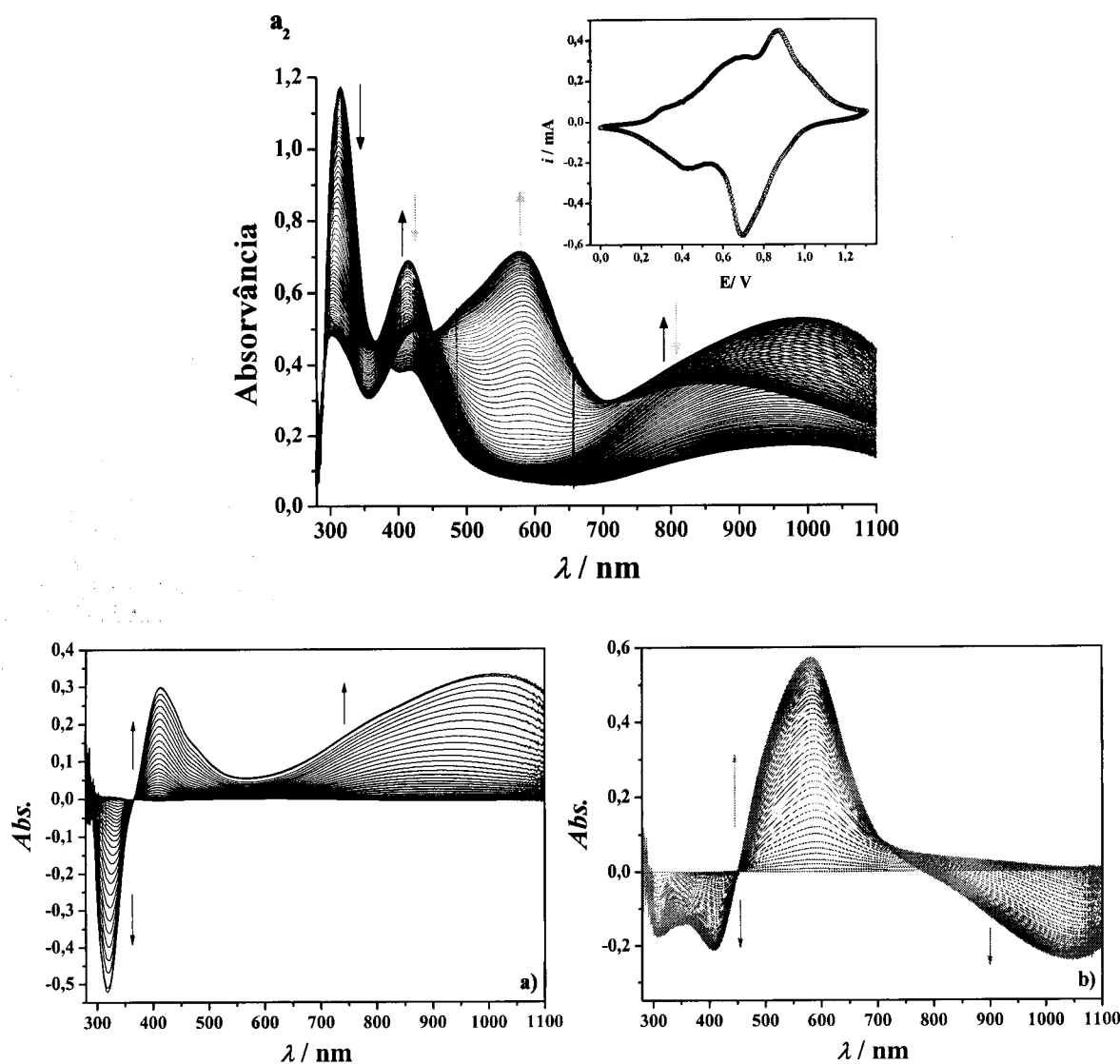


Figura 9.8: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em solução $1,25 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ KClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,79 \text{ V}$ (a) e no intervalo $0,79 < E_a < 1,3 \text{ V}$ (b), referenciados ao espectro adquirido a $0,0 \text{ V}$ e $0,79 \text{ V}$, respectivamente.

9.1.3- Análise e Atribuição das Bandas Electrónicas

Para uma melhor compreensão do comportamento das bandas electrónicas ao longo do processo de oxidação-redução dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)], quer na ausência, quer na presença de cátions alcalinos e alcalino-terrosos, fez-se a representação da absorvância das bandas electrónicas observadas em função do potencial.

Nas Figuras 9.10 e 9.11 apresenta-se a variação de absorvância das diversas bandas electrónicas em função do potencial, observadas nos espectros electrónicos de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em solução de TBAP/ CH_3CN na ausência e na presença dos

diferentes catiões, Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+ ; apresentam-se também os respectivos voltamogramas cíclicos adquiridos a $0,02 \text{ V s}^{-1}$.

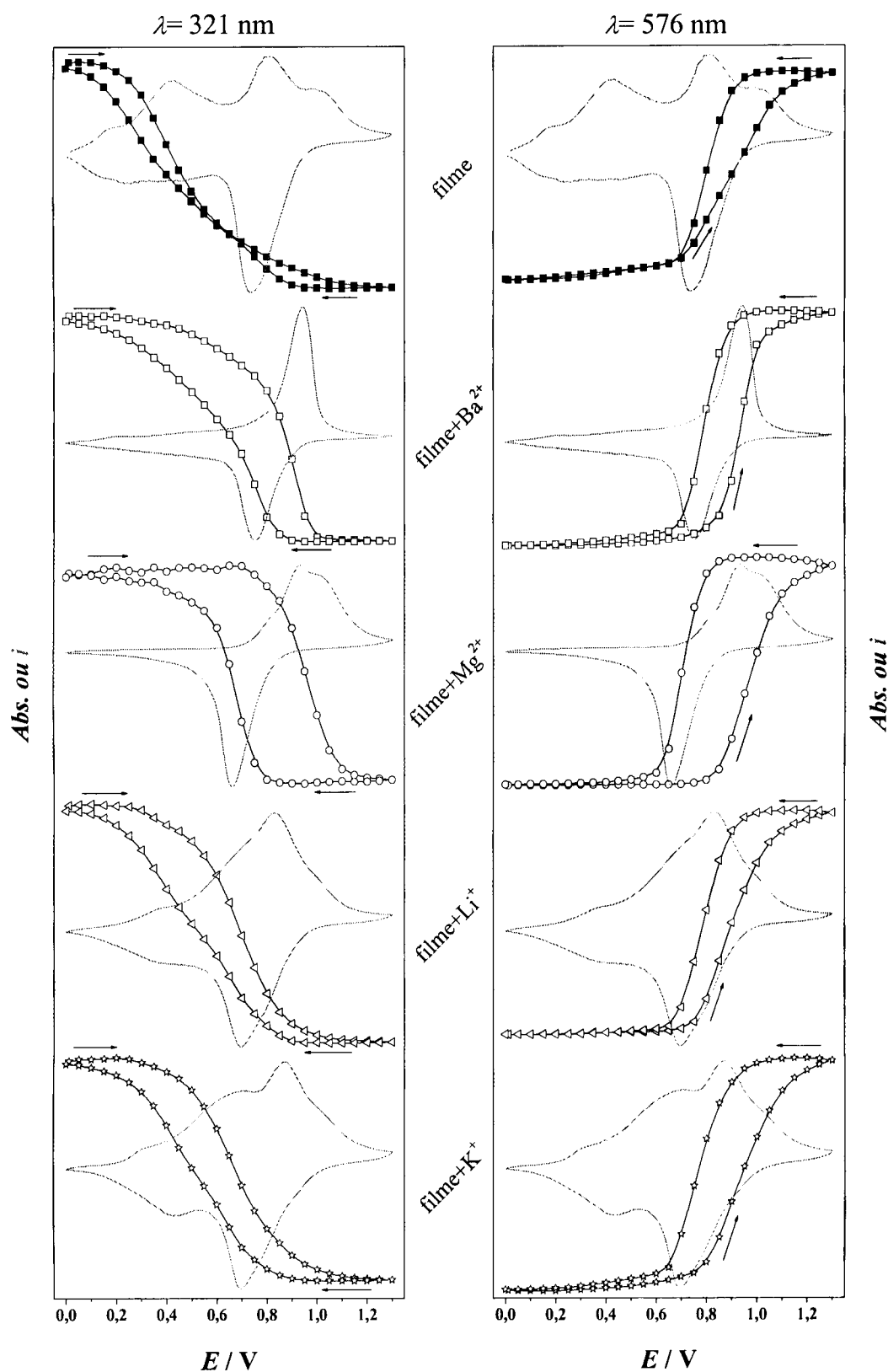


Figura 9.9: Representação da absorvância em função do potencial das bandas observadas a $\lambda_{\text{máx.}} = 321$ e 578 nm , nos espectros electrónicos obtidos para os diferentes filmes durante o seu processo de oxidação-redução.

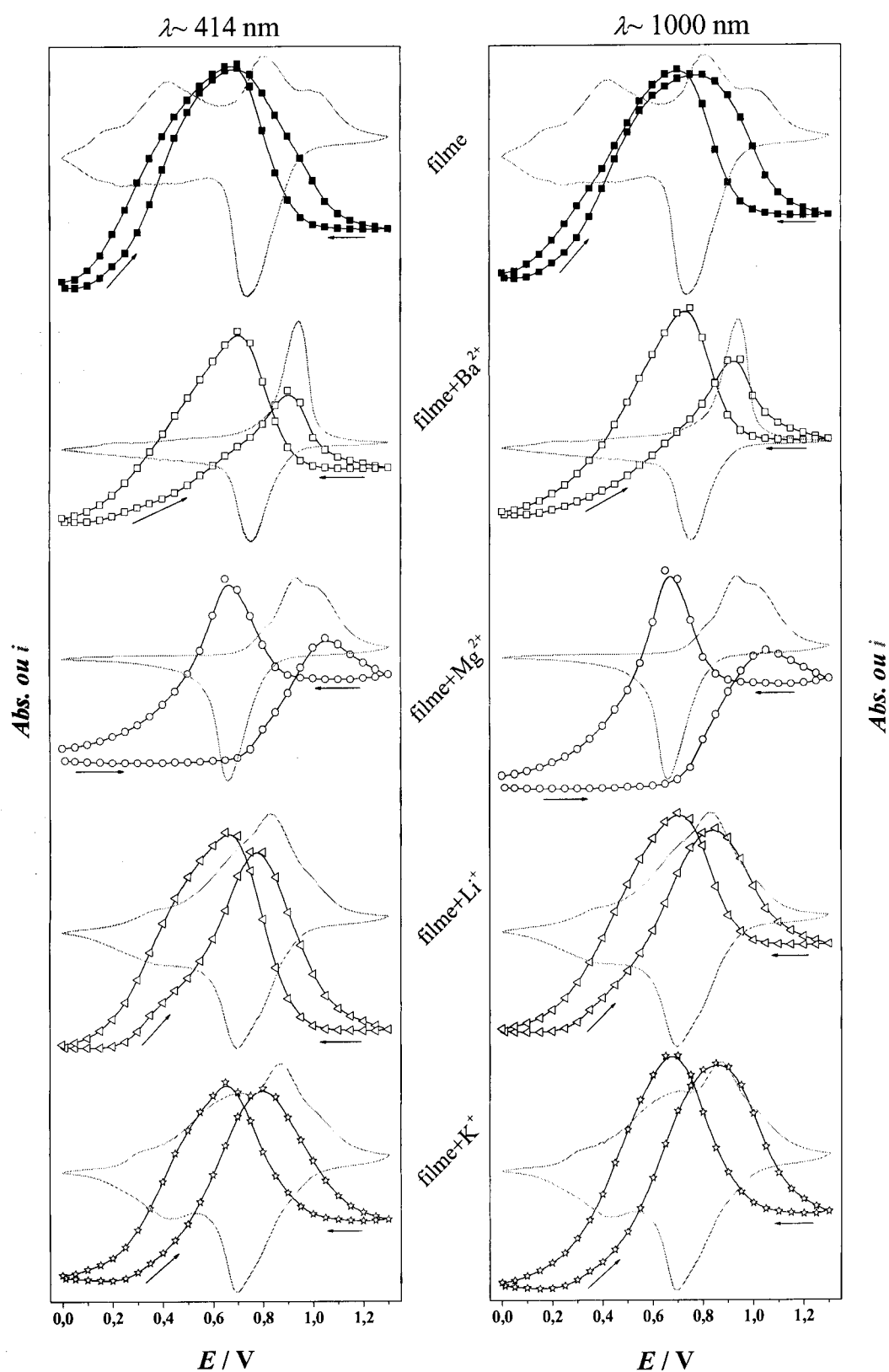


Figura 9.10: Representação da absorvância em função do potencial das bandas observadas a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 414$ e 1000 nm , nos espectros electrónicos obtidos para os diferentes filmes durante o seu processo de oxidação-redução.

Observam-se 3 perfis distintos de variação de *Abs.* vs *E* quer para as bandas electrónicas do filme na ausência de catiões, quer para as bandas electrónicas dos filmes na presença de catiões. Para o filme na ausência de catiões observam-se os seguintes perfis: (i) a banda a $\lambda_{\text{máx.}} = 323$ nm que diminui de intensidade desde $E_a = 0,1$ V e atinge um mínimo a $E_a = 1,2$ V, (ii) as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} = 414$ e 1026 nm aumentam de absorvância a partir de 0,1 V, atingem um máximo à volta de $E_a = 0,70$ V e diminuem depois de absorvância até $E_a = 1,3$ V e finalmente (iii) a banda a $\lambda_{\text{máx.}} = 580$ nm que aumenta de intensidade apenas a partir de $E_a = 0,7$ V até $E_a = 1,3$ V. No sentido da redução observa-se o comportamento inverso.

Para os filmes na presença de catiões observam-se igualmente os três perfis, que são semelhantes aos descritos no parágrafo anterior, mas os valores de potencial ao qual a absorvância é máxima e mínima estão deslocados para potenciais mais positivos; exceptua-se a banda a $\lambda_{\text{máx.}} = 580$ nm que surge sempre ao mesmo valor de potencial. A banda que aparece a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 320$ nm diminui de intensidade a partir de $E_a = 0,45$ V; 0,70 V; 0,25 V e 0,25 V, para o filme na presença de catião Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+ , respectivamente, e as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 415$ e 1000 nm atingem o seu valor máximo a diferentes valores de potencial que coincidem com os potenciais de pico dos processos electroquímicos mais intensos. Verifica-se ainda a existência de alguma histerese no processo inverso, que é mais acentuada para o filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de catião magnésio; refira-se que é também neste caso que o valor de ΔE é também mais elevado.

Foram ainda adquiridos espectros electrónicos durante o varrimento potenciodinâmico de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] electroinactivo, para a confirmação da origem das bandas electrónicas observadas durante o varrimento potenciodinâmico do filme.

Após envelhecimento do filme (1 dia) e algumas horas de varrimento potenciodinâmico contínuo (cerca de 4 horas), o filme perde toda a electroactividade deixando de se observar processos faradaicos no voltamograma cíclico. A aquisição dos espectros electrónicos foi efectuada ao longo do varrimento potenciodinâmico para o filme electroinactivo. Na Figura 9.11 apresenta-se a título exemplificativo, os espectros electrónicos adquiridos ao filme poli[Ni(3-MeOsaltMe)] electroinactivo, na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, durante o varrimento no intervalo de potencial 0,0 a 1,3 V. Não se observaram alterações nas bandas electrónicas ao longo do varrimento de potencial confirmando-se assim, que as bandas electrónicas representadas nas Figuras 9.9 e 9.10 estão associadas à electroactividade dos filmes.

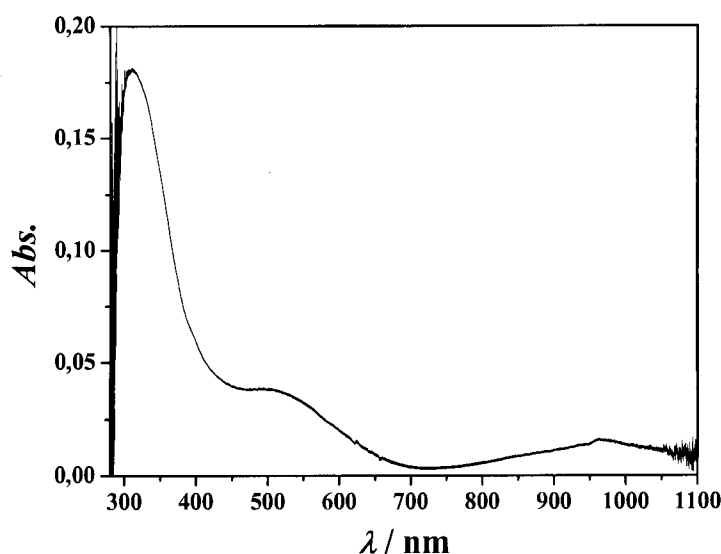


Figura 9.11: Espectros electrónicos adquiridos a um filme electroinactivo de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de catião bário ao longo do varrimento potenciodinâmico a 0,020 V s⁻¹ e no intervalo 0,0 a 1,3 V.

Por outro lado, as semelhanças observadas no tipo de bandas electrónicas e respectivos perfis *Abs. vs E*, para o filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de catiões, são uma indicação de que o processo de condução é semelhante em todos os casos. Todas as variações de absorvância observadas são quimicamente reversíveis obtendo-se no final de cada ciclo de varrimento um espectro electrónico semelhante ao inicial a 0,0 V.

A representação da variação de absorvância das diferentes bandas electrónicas, em função da carga consumida ao longo do varrimento de potencial dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)], permite estimar os valores de coeficiente de extinção molar, ϵ_λ (mol⁻¹ dm³ cm⁻¹), para cada banda electrónica através da Equação 11 apresentada no Capítulo 2.^[46] Os resultados apresentam-se na Figura 9.12, a título exemplificativo para as bandas electrónicas apresentadas por um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em TBAP/CH₃CN e em Ba(ClO₄)₂/TBAP/CH₃CN.

Os coeficientes de extinção molar, ϵ_λ , são estimados para cada banda electrónica a partir do declive das regiões lineares da representação *Abs. vs Q* no varrimento anódico, onde a variação de absorvância é máxima. Usando o valor de $n = 0,26$ determinado no Capítulo 4 para o filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)], estimaram-se os valores de ϵ_λ que se apresentam na Tabela 9.2 para filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência e presença dos catiões Ba²⁺, Mg²⁺, Li⁺ e K⁺.

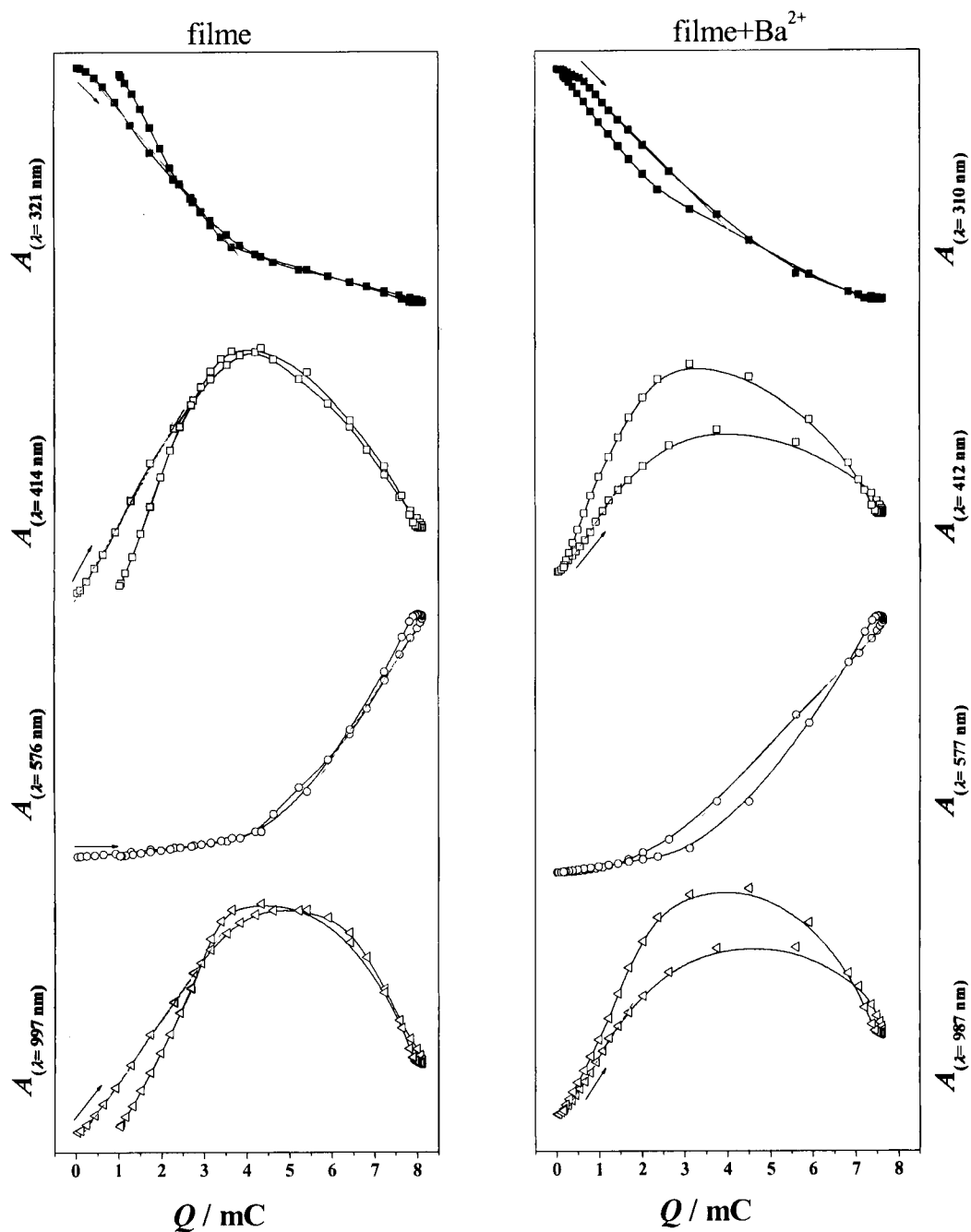


Figura 9.12: Representação da absorvância em função da carga consumida ao longo do varrimento potenciodinâmico de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de catião bário, para as diferentes bandas electrónicas.

Os valores estimados situam-se no intervalo 3500 e $8500 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ e são típicos de transições electrónicas entre estados com contribuição de orbitais do ligando.^[44] Como as bandas electrónicas estão associadas com a electroactividade dos filmes, pode-se concluir que a oxidação do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] é um processo baseado no ligando, à semelhança do observado para outros filmes derivados de [Ni(salen)].^[18,33]

Os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença dos cátions apresentam valores de ϵ da mesma ordem de grandeza dos do filme na ausência de cátions, pelo que se pode concluir que, para os filmes de Ni(II) na presença dos cátions o processo de oxidação deverá ser semelhante ao que ocorre no filme na ausência de cátions.

Tabela 9.1: Valores dos coeficientes de extinção molar, ϵ_λ , obtidos para os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de cátions alcalinos (Li^+ e K^+) e alcalino-terrosos (Ba^{2+} e Mg^{2+}).

	$\epsilon / \text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$			
	$\lambda = 321 \text{ nm}$	$\lambda = 414 \text{ nm}$	$\lambda = 576 \text{ nm}$	$\lambda \sim 1000 \text{ nm}$
Filme	6430	3520	7660	3750
Filme + Ba^{2+}	5760	3480	5270	4620
Filme + Mg^{2+}	3480	3700	4200	3640
Filme + Li^+	4300	1930	4690	2930
Filme + K^+	6460	3750	6620	4080

As diversas bandas electrónicas observadas durante o processo de oxidação-redução dos filmes na ausência e na presença de cátions, estão assim relacionadas os transportadores de carga gerados durante a oxidação do filme, que foram identificados em filmes semelhantes como sendo essencialmente polarões;^[18] assim a atribuição das bandas electrónicas pode ser efectuada através do modelo polarónico.^[224] Este modelo prevê a ocorrência de três transições electrónicas que resultam de transições que envolvem os estados electrónicos situados no hiato energético, formados durante a oxidação do filme; as transições electrónicas encontram-se esquematizadas na Figura 9.12.^[224] Assim, a transição electrónica entre a banda de valência e o nível polarónico ligante corresponde a W_1 , a transição electrónica entre a banda de valência e o nível polarónico antiligante corresponde a W_2 e a transição electrónica entre o nível polarónico ligante e o antiligante corresponde a W_3 . A energia destas transições estão relacionadas entre si e com a transição electrónica entre a banda de valência e a banda de condução (W_1) do seguinte modo: $W_1 + W_3 = W_2$ e $W_1 + W_2 = W_1$ (considerando uma distribuição simétrica dos níveis de energia no hiato de energia).

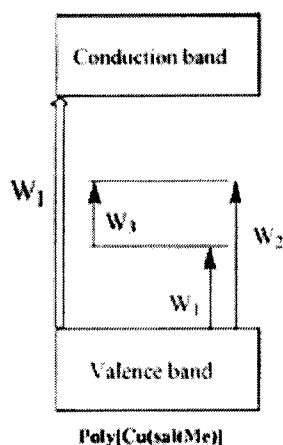


Figura 9.13: Esquema representativo das transições electrónicas possíveis no modelo polarónico.

Considerando que as bandas electrónicas com o mesmo perfil de *Abs. vs E* estão associadas aos mesmos transportadores de carga, propõe-se a seguinte atribuição para as bandas observadas no espectro electrónico dos filmes durante o processo de oxidação-redução: (i) a banda electrónica a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 320 \text{ nm}$ ($\sim 3,88 \text{ eV}$) corresponde à transição entre a banda de valência e a banda de condução (W_1) uma vez que diminui de intensidade ao longo da oxidação; (ii) a banda a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 415 \text{ nm}$ ($\sim 3,00 \text{ eV}$) corresponde à transição entre a banda de valência e o nível polarónico antiligante (W_2) e banda a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 1000 \text{ nm}$ ($\sim 1,24 \text{ eV}$) corresponderá à transição entre a banda de valência e o nível polarónico ligante (W_1).

A banda bastante intensa a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 580 \text{ nm}$ ($\sim 2,14 \text{ eV}$) apresenta um perfil *Abs. vs E* diferente das restantes bandas pelo que não deverá corresponder à transição W_3 . Uma interpretação possível é fazê-la corresponder a uma transferência de carga entre o metal e o sistema π deslocalizado resultante da estrutura quinóide que se forma durante a oxidação, tal como já foi descrito para outros filmes de poli[Ni(salen)].^[18, 33]

A confirmação da atribuição das bandas electrónicas acima descrita pode ser efectuada pela aplicação das expressões referidas anteriormente. Assim, a soma de W_1 com W_2 origina o valor $4,24 \text{ eV}$ (292 nm) que é próximo do valor experimental W_1 (com um erro inferior a 10%). A transição W_3 não foi atribuída anteriormente e deverá possuir uma energia próxima de $1,76 \text{ eV}$ (705 nm) se se considerar que $W_3 = W_2 - W_1$. Este valor é próximo da inflexão observada nos espectros a 760 nm ; esta banda não foi representada juntamente com as restantes dado que o seu valor de absorvância se encontra fortemente influenciado pela banda intensa a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 1000 \text{ nm}$, e como tal possui uma fraca resolução.

9.1.4- Remoção dos Cátions de Filmes de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)]

Os estudos efectuados por voltametria cíclica e por EQCM, mostraram que durante a oxidação os cátions saem do interior do filme por varrimento em solução de TBAP/ CH_3CN . Uma vez removidos os cátions, o filme volta a apresentar as propriedades voltamétricas e gravimétricas típicas do filme na ausência de cátions. Para verificar estes resultados por espectroscopia electrónica fizeram-se as representações da Figura 9.11 onde se encontram os espectros electrónicos de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de cátão bário no estado reduzido a 0,0 V, Figura 9.11 a) e no estado oxidado a 1,3 V, Figura 9.11 b).

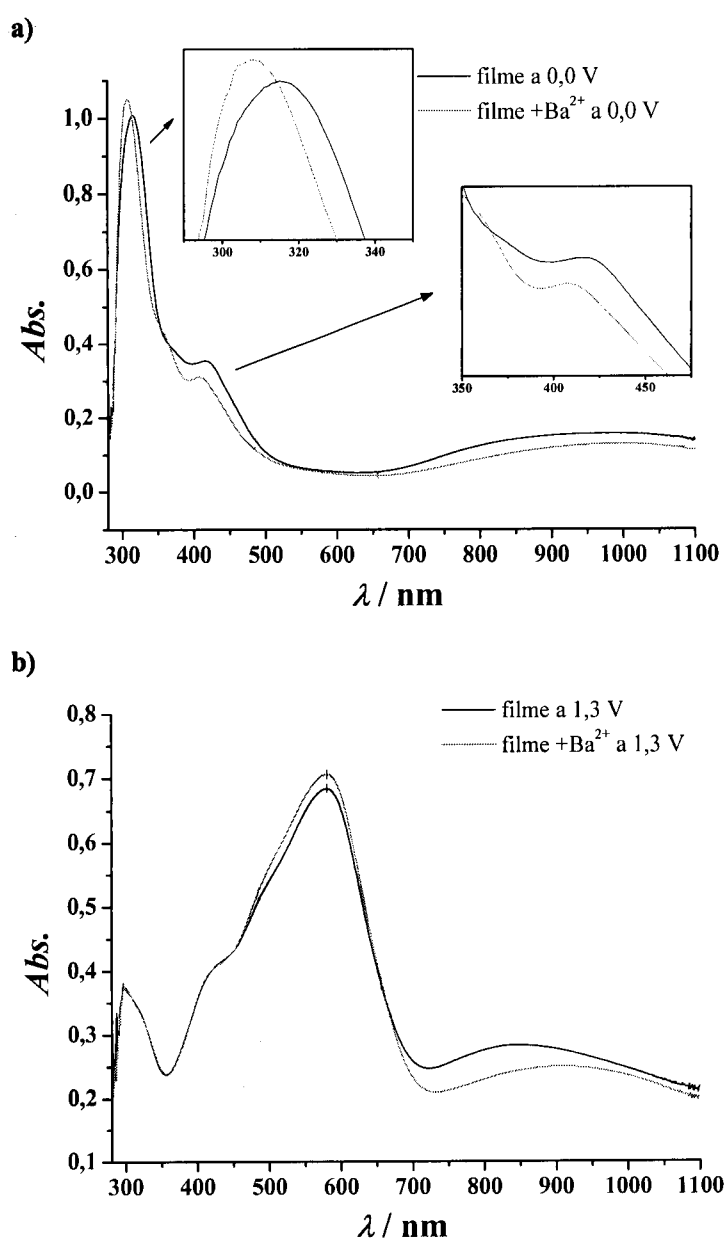


Figura 9.14: Espectros electrónicos adquiridos a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de cátão bário a 0,0 V e a 1,3 V.

Como se pode verificar pela Figura 9.11 b), as diferenças entre os valores de $\lambda_{\text{máx}}$ que existiam a 0 V entre o filme com e sem cátions, desaparecem a 1,3 V confirmando o que já se havia verificado anteriormente pelas outras técnicas: os cátions saem do interior do filme durante a oxidação e como tal o filme no estado oxidado apresenta características electrónicas semelhantes na ausência e na presença do cátion bário.

Para avaliar a reversibilidade das propriedades electrónicas dos filmes após presença de cátions, adquiriram-se espectros electrónicos durante o varrimento potenciodinâmico após a remoção dos cátions do interior do filme. Assim, após o estudo das propriedades electrónicas dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença dos cátions Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ ou K^+ , efectuou-se o varrimento potenciodinâmico em solução de TBAP/ CH_3CN com 10 ciclos a $0,1 \text{ V s}^{-1}$, e posteriormente adquiriram-se os espectros electrónicos em solução TBAP/ CH_3CN , nas condições usadas anteriormente. Na Figura 9.13 apresenta-se a título exemplificativo o perfil da absorvância das diferentes bandas electrónicas em função do potencial, para um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de bário, na presença de bário e após a remoção do cátion bário do filme.

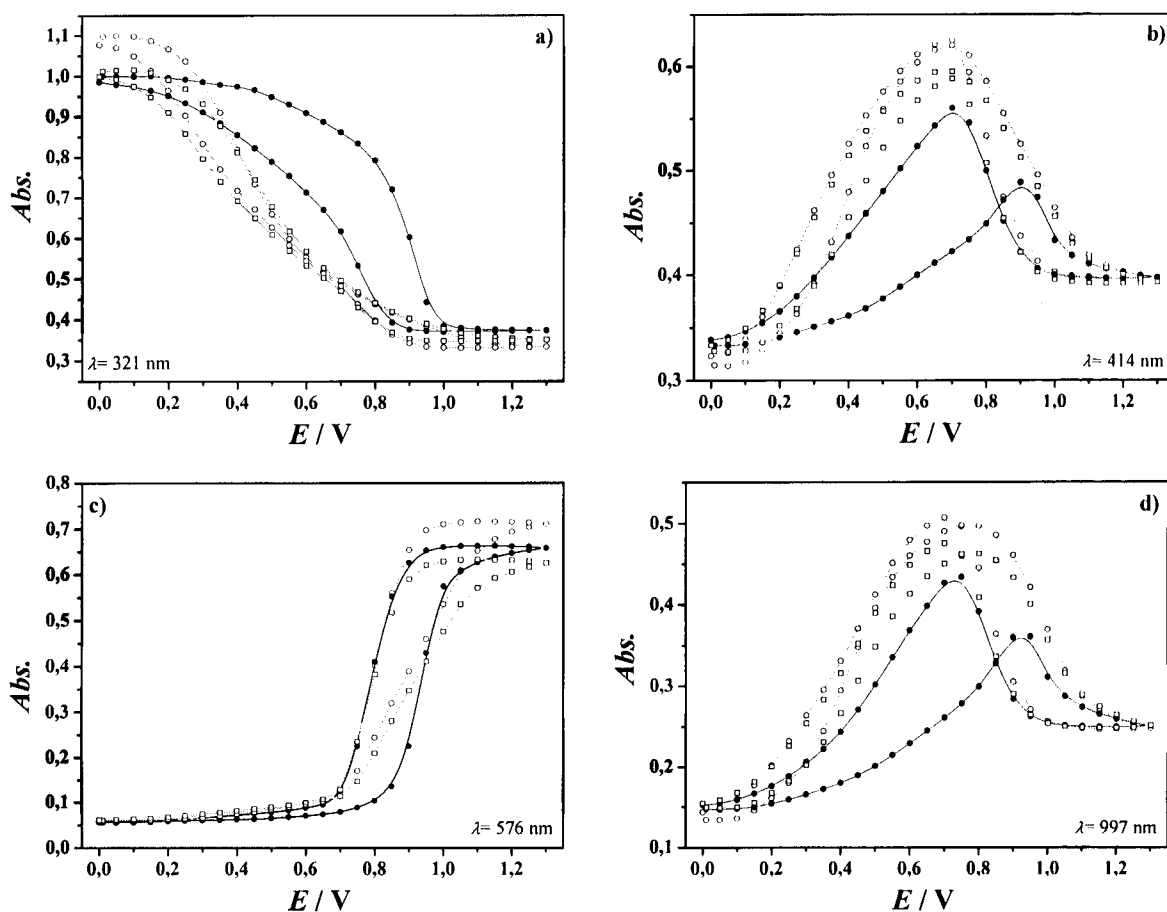


Figura 9.15: Representação da absorvância em função do potencial das bandas observadas nos espectros electrónicos de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de bário (○), na presença de bário (●) e após remoção do cátion bário do filme (□).

Como já se havia observado anteriormente, o perfil de absorvância das bandas electrónicas desloca-se no sentido positivo do potencial quando existem cátions no seu interior sendo a banda a $\lambda_{\text{máx.}} = 580 \text{ nm}$ uma excepção, pois apresenta um perfil semelhante quer na ausência, quer na presença de cátions. Após a remoção do cátion bário do interior do filme, o perfil das bandas electrónicas do filme assemelha-se ao inicial, observando-se apenas uma ligeira diminuição de absorvância que corresponde a alguma perda de electroactividade do filme. Este comportamento foi observado para todos os filmes e para todos os cátions estudados.

Na Figura 9.14 apresentam-se os espectros electrónicos obtidos no estado reduzido, a 0,0 V, que mostram que, após remoção do cátion do filme por varrimento potenciodinâmico em solução de TBAP/ CH_3CN , as bandas electrónicas também apresentam a mesma energia que apresentavam inicialmente antes da adição do cátion. Estes resultados mostram que as propriedades electrónicas dos filmes, à semelhança do que aconteceu com as respostas voltamétrica e gravimétrica, são também reversíveis.

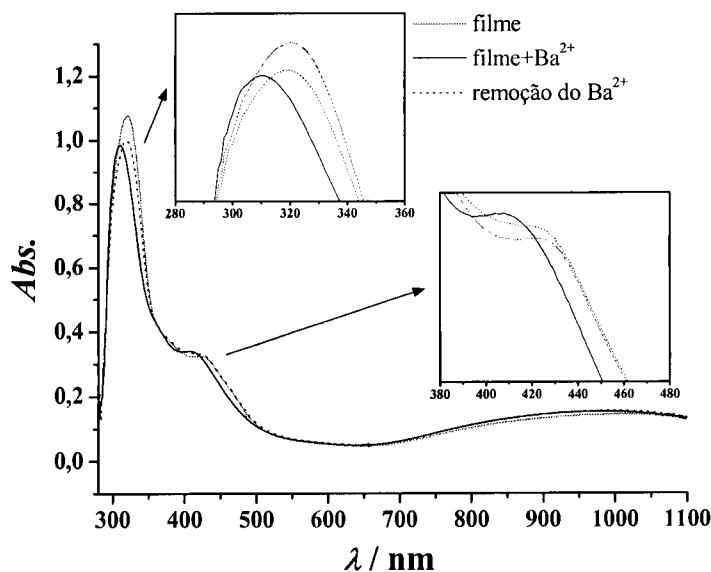


Figura 9.16: Espectros electrónicos adquiridos a 0,0 V, de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de bário, na presença de bário e após remoção do cátion bário do filme.

9.1.5- Deposição de Filmes de Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

Como se verificou nos Capítulos 5 e 7, por voltametria cíclica e EQCM, respectivamente, também ocorre deposição de um filme electroactivo a partir de uma solução de complexo na presença de cátions metálicos. Verificou-se ainda, que ocorria uma diminuição acentuada na eficiência de polimerização quando a deposição era efectuada na presença de cátão bário ou magnésio. Nesta secção apresenta-se o mesmo tipo de estudo efectuado através da espectroscopia electrónica.

Adquiriram-se espectros electrónicos ao longo da deposição de dois filmes, na presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, numa proporção de complexo:cátion em solução de 1:5; nestas condições as espécies predominantes em solução neste caso são C.Ba^{2+} e C.Mg^{2+} .

Na Figura 9.15 a) apresentam-se os espectros electrónicos adquiridos em intervalos de 0,01 V, durante o varrimento anódico do primeiro ciclo de varrimento de potencial, de uma solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/1 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$; os espectros encontram-se referenciados à solução de electrólito de suporte ($5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$).

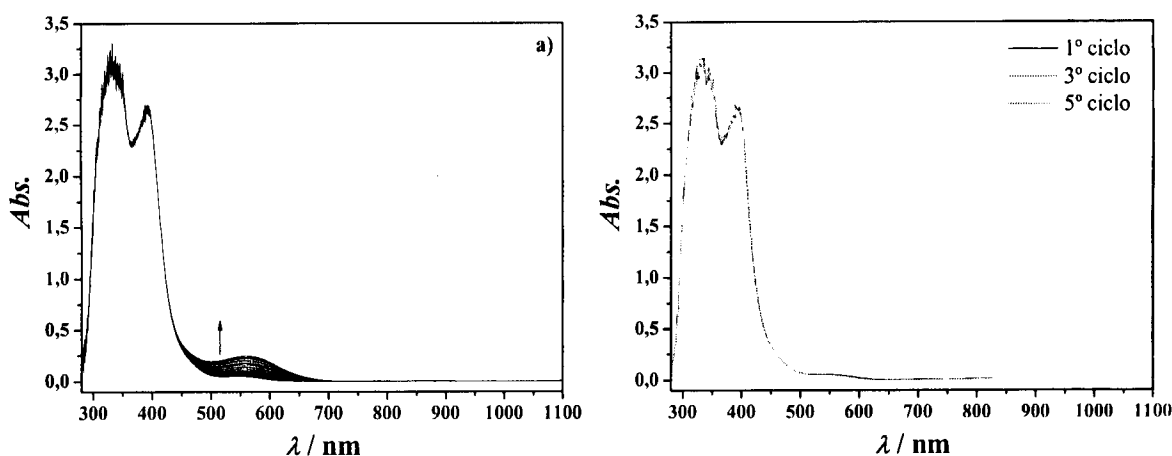


Figura 9.17: Espectros electrónicos adquiridos, (a) durante o varrimento anódico (0,0 a 1,3 V) do 1º ciclo de varrimento de potencial e (b) no final dos 1º, 3º e 5º ciclos de varrimento de uma solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/1 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Ni}(\text{3-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$, referenciados ao espectro da solução de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2/\text{TBAP/CH}_3\text{CN}$.

Observa-se um aumento de absorvância na região compreendida entre $400 < \lambda < 700 \text{ nm}$ que se inicia a $E_a = 1,04 \text{ V}$, no início do processo de oxidação, até $E_c = 0,87 \text{ V}$, que corresponde ao início da onda catódica. A partir deste valor de potencial observa-se uma diminuição de absorvância até ao final do ciclo a 0,0 V. Este comportamento é também observado nos ciclos de varrimento seguintes. Na Figura 9.15 b) apresentam-se os espectros electrónicos adquiridos no final do 1º, 3º e 5º ciclos de varrimento de potencial;

não se observa aumento significativo da absorvância ao longo dos 5 ciclos de varrimento de potencial, ao contrário do observado durante a deposição de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de cátion, sugerindo a deposição de um filme bastante fino.

Para averiguar se ocorreu a deposição do filme, trocou-se a solução da célula por uma isenta de complexo, $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$, e adquiriram-se os espectros electrónicos a 0 V. O espectro obtido apresenta-se na Figura 9.17 juntamente com o espectro da solução de complexo usada para a deposição do filme. Como se pode observar, obteve-se um espectro electrónico com bandas no intervalo $280 < \lambda < 1100 \text{ nm}$, o que indica a existência do filme de níquel no eléctrodo, semelhante ao obtido a partir de uma solução na ausência de cátion. No entanto, o valor de absorvância é muito baixo ($Abs. \sim 0,3$ para $\lambda_{\text{máx.}} = 306 \text{ nm}$) comparado com o valor obtido para um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] depositado em condições semelhantes na ausência de cátions ($Abs. \sim 1,9$ para $\lambda_{\text{máx.}} = 321 \text{ nm}$). Estes resultados mostram que ocorre realmente uma diminuição da eficiência de polimerização quando existe um excesso de cátion bário na solução de complexo, demonstrada neste caso pela baixa intensidade das bandas electrónicas do espectro obtido.

Adquiriram-se também os espectros electrónicos deste filme na presença de cátion bário na solução de electrólito de suporte, ao longo do varrimento potenciodinâmico. Os espectros electrónicos obtidos apresentaram as mesmas bandas electrónicas do filme ao qual foi adicionado cátion Ba^{2+} , com a absorvância a variar com o potencial de forma semelhante. Estes resultados sugerem que os filmes preparados pelos dois processos (na ausência e na presença de cátions) apresentam uma estrutura electrónica semelhante assim como o mesmo tipo de condução.

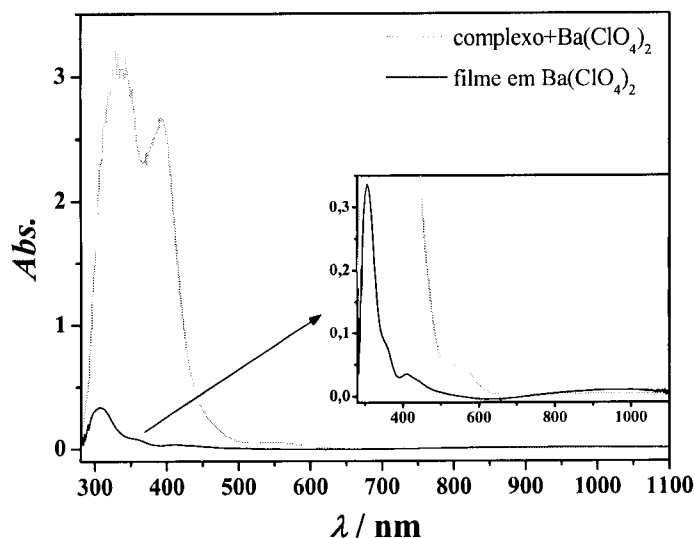


Figura 9.18: Espectros electrónicos da solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/1,0 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ e do filme de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ preparado na presença de catião bário, numa solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$.

No caso da deposição de um filme de poli $[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ na presença de um excesso de catião magnésio, observa-se um aumento de absorvância na região $400 < \lambda < 700 \text{ nm}$, e um ligeiro aumento de absorvância na região de $\lambda > 700 \text{ nm}$ como se pode observar nos espectros apresentados na Figura 9.18 a) adquiridos durante o varrimento anódico do 1º ciclo de varrimento de potencial de uma solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2/1 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$.

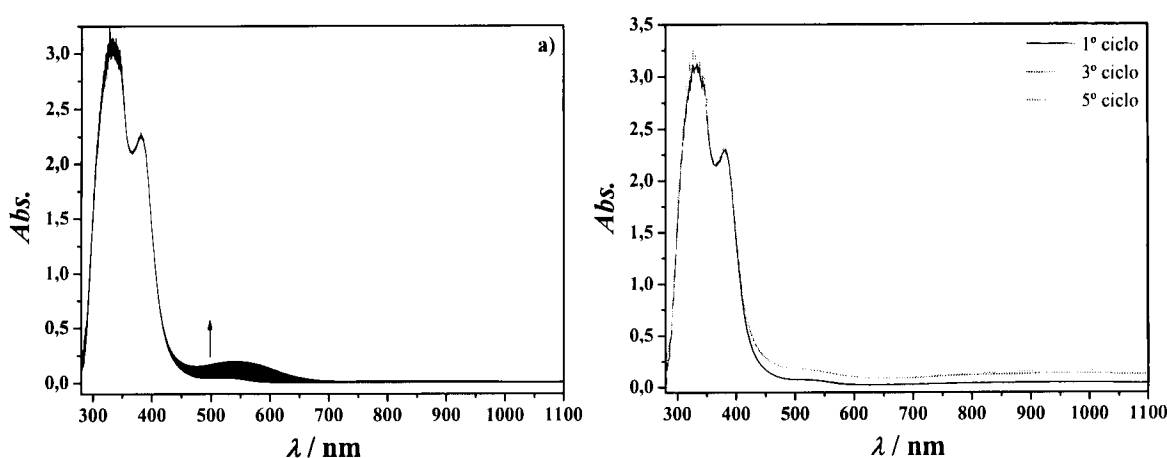


Figura 9.19: Espectros electrónicos adquiridos, (a) durante o varrimento anódico (0,0 a 1,3 V) do 1º ciclo de varrimento de potencial e (b) no final dos 1º, 3º e 5º ciclos de varrimento de uma solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2/1 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$, referenciados ao espectro da solução de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/\text{TBAP/CH}_3\text{CN}$.

Os espectros electrónicos adquiridos no final do 1º, 3º e 5º ciclos de varrimento de potencial apresentados na Figura 9.18 b), mostram um aumento de absorvância do 1º para o 3º ciclo de varrimento e um aumento menos significativo do 3º para o 5º ciclo de varrimento de potencial, sugerindo a deposição de um filme, mas não em grande extensão.

Após a remoção da solução de complexo da célula, adquiriu-se o espectro electrónico numa solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ que se apresenta na Figura 9.20 juntamente com o espectro electrónico da solução de complexo na presença de magnésio usada na deposição do filme.

A obtenção de um espectro electrónico indica a existência de um filme de níquel depositado no eléctrodo de ITO semelhante ao observado para a solução de complexo na ausência de catião. No entanto, neste caso a deposição foi menor dada a diferença de absorvância registada. Comparativamente com o filme depositado na presença de catião

bário, estes resultados mostram uma maior deposição no caso do magnésio, confirmando-se os resultados voltamétricos apresentados no Capítulo 5.

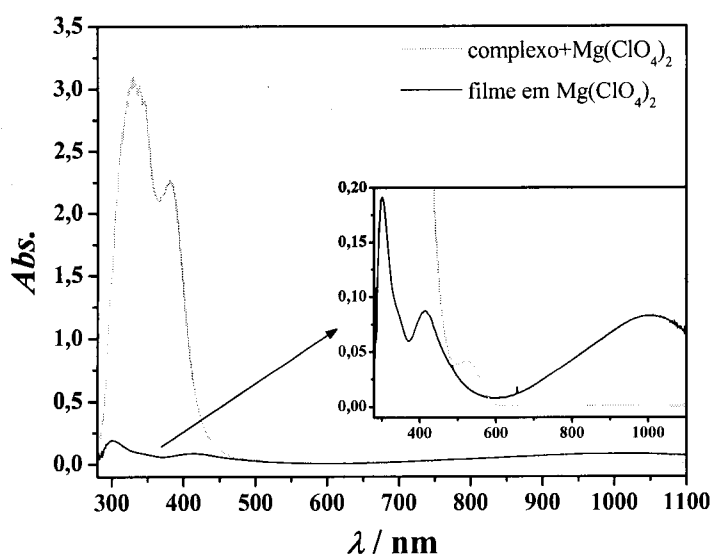


Figura 9.20: Espectros electrónicos da solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2/1,0 \text{ mmol dm}^{-3} [\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ e do filme de $\text{poli}[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ preparado na presença de cátion magnésio, numa solução $5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$.

Adquiriram-se também espectros ao longo do varrimento potenciodinâmico na presença de cátion magnésio na solução de electrólito de suporte e observou-se, tal como aconteceu para o filme na presença de bário, um comportamento idêntico ao dos filmes de $\text{poli}[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ preparados na ausência de cátions aos quais se adicionou cátion posteriormente. Estes resultados indicam que a presença de cátions durante a deposição dos filmes não altera as suas características electrónicas, tal como se havia observado anteriormente para as respostas voltamétrica e gravimétrica.

Depois de estudados os filmes preparados na presença dos cátions, efectuou-se a remoção do cátion do interior do filme por varrimento potenciodinâmico com 10 ciclos em solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$, e os espectros electrónicos obtidos após este tratamento apresentaram as propriedades electrónicas típicas do filme de $\text{poli}[\text{Ni}(3\text{-MeOsaltMe})]$ sem cátions.

9.2- PROPRIEDADES ELECTRÓNICAS DOS FILMES DE $\text{POLI}[\text{Cu}(3\text{-MEOSALTME})]$ NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE CATIÕES

9.2.1- Deposição de Filmes de $\text{Poli}[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ e Caracterização em Solução de $\text{TBAP/CH}_3\text{CN}$

À semelhança do estudo efectuado para os filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)], também se estudaram as propriedades electrónicas dos filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de catiões metálicos dos grupos I e II.

Depositaram-se filmes com 5 ciclos de varrimento de potencial a partir de uma solução 1 mmol dm^{-3} [Cu(3-MeOsaltMe)]/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , no intervalo de potencial $-0,15$ a $1,40 \text{ V}$ e a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Simultaneamente adquiriram-se os espectros electrónicos em intervalos de $0,01 \text{ V}$.

Na Figura 9.21 a) apresentam-se os espectros electrónicos registados durante o varrimento anódico do 1º ciclo, referenciados à solução TBAP/ CH_3CN .

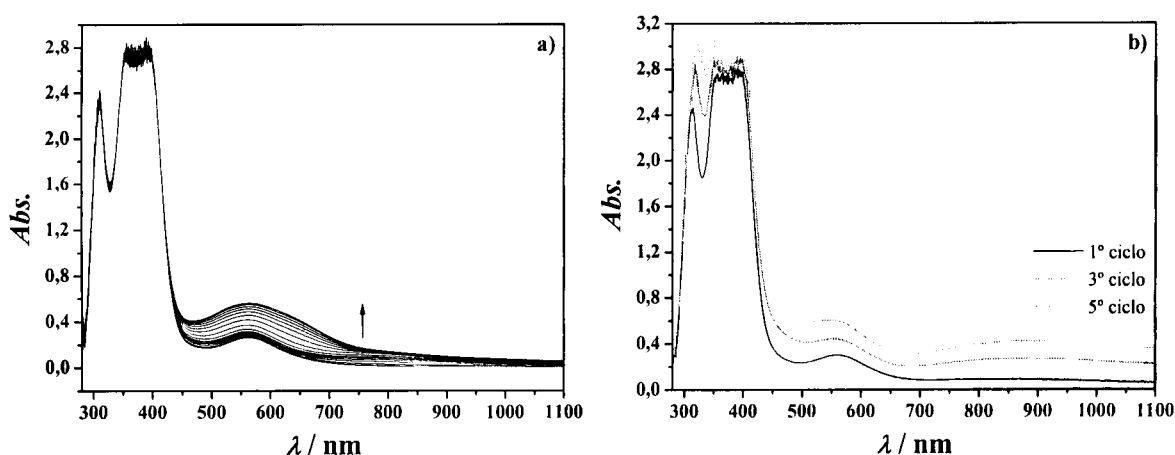


Figura 9.21: Espectros electrónicos adquiridos, (a) durante a parte anódica do 1º ciclo de varrimento de potencial e (b) no final dos 1º, 3º e 5º ciclos de varrimento de uma solução $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ [Cu(3-MeOsaltMe)]/ $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , referenciados à solução de TBAP/ CH_3CN .

Observa-se um aumento de absorvância com o aumento do potencial na região $\lambda > 450 \text{ nm}$, que se inicia a $E_a = 0,70 \text{ V}$, início do processo de oxidação até $E_c = 1,09 \text{ V}$ que corresponde ao início do processo de redução, à semelhança do que se observou durante a deposição do filme de níquel. Observa-se depois uma diminuição de absorvância até ao final do ciclo de varrimento de potencial a $-0,15 \text{ V}$.

Na Figura 9.21 b) apresentam-se os espectros relativos ao final do 1º, 3º e 5º ciclos de varrimento de potencial, onde se verifica também um aumento de absorvância ao longo dos ciclos de varrimento em toda a região espectral estudada. Este aumento de absorvância é devido à deposição de um filme no eléctrodo de ITO, que apresenta propriedades electrónicas na região espectral estudada.

Após a deposição do filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)], a solução de complexo presente na célula, foi trocada por uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e adquiriu-se um espectro electrónico que se apresenta na Figura 9.22 juntamente com o espectro do

complexo de Cu(II). Os espectros são semelhantes apresentando bandas intensas a $\lambda < 450$ nm relativas às transições de transferência de carga (CT) e às transições entre orbitais do ligando (L-L) do tipo $\pi^* \leftarrow \pi$ e $\pi^* \leftarrow n$, e uma banda larga de baixa intensidade que surge no espectro do complexo a $\lambda_{\text{máx.}} = 562$ nm e que não se encontra completamente resolvida no espectro do filme, associada às três transições electrónicas d-d do metal ($d_{xy} \leftarrow \{d_{z^2}; (d_{xz}, d_{yz}) \text{ e } d_{x^2-y^2}\}$) que por possuírem energias muito próximas não se encontram resolvidas.^[44,45] Estas propriedades electrónicas são típicas de compostos de Cu(II) com uma geometria quadrada plana,^[19] e como tal estes resultados sugerem igualmente que a esfera de coordenação do Cu(II) se mantém na estrutura polimérica à semelhança do observado para filmes de Ni(II) e de Cu(II) semelhantes.^[18, 19, 33] As bandas electrónicas do filme encontram-se ligeiramente deslocadas para maiores comprimento de onda sugerindo a existência de uma maior conjugação na estrutura do filme.^[19]

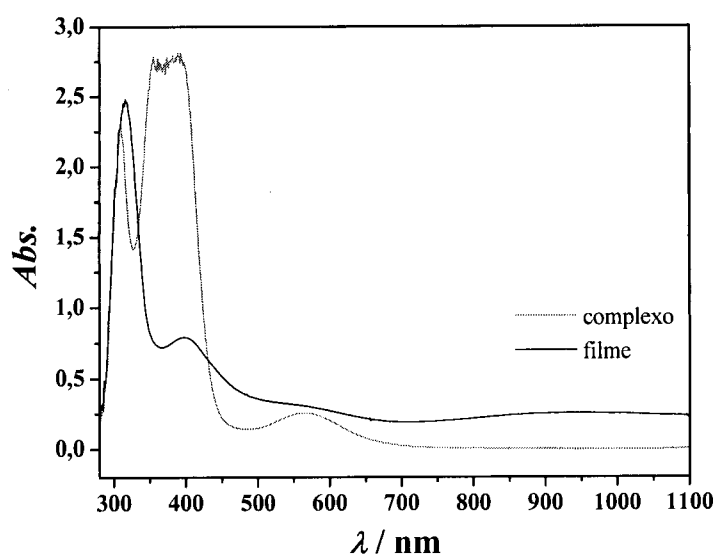


Figura 9.22: Espectros eletrónicos da solução de complexo ($1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN) e do filme de poli $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , referenciados ao espectro da solução TBAP/ CH_3CN .

Registaram-se também os espectros eletrónicos do filme de poli $[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ em solução TBAP/ CH_3CN ao longo do seu processo de oxidação-redução, nas mesmas condições referidas anteriormente. Na Figura 9.24 a) apresentam-se os espectros adquiridos durante a oxidação e na Figura 9.24 b), os espectros adquiridos durante a redução do filme em TBAP/ CH_3CN , referenciados à solução de electrólito de suporte.

À semelhança do que foi observado para os filmes de Ni(II) em condições idênticas, também os espectros electrónicos do filme de Cu(II) apresentam dois comportamentos distintos ao longo do varrimento anódico. No intervalo de potencial $-0,15 < E_a < 0,80$ V, observa-se uma diminuição acentuada da absorvância na região $280 < \lambda < 400$ nm e um aumento de absorvância na região $400 < \lambda < 1100$ nm; no intervalo de potencial $0,80 < E_a < 1,40$ V verifica-se o aumento de absorvância na região $450 < \lambda < 700$ nm com o aumento do potencial e uma diminuição de absorvância nas regiões $280 < \lambda < 450$ nm e $700 < \lambda < 1100$ nm.

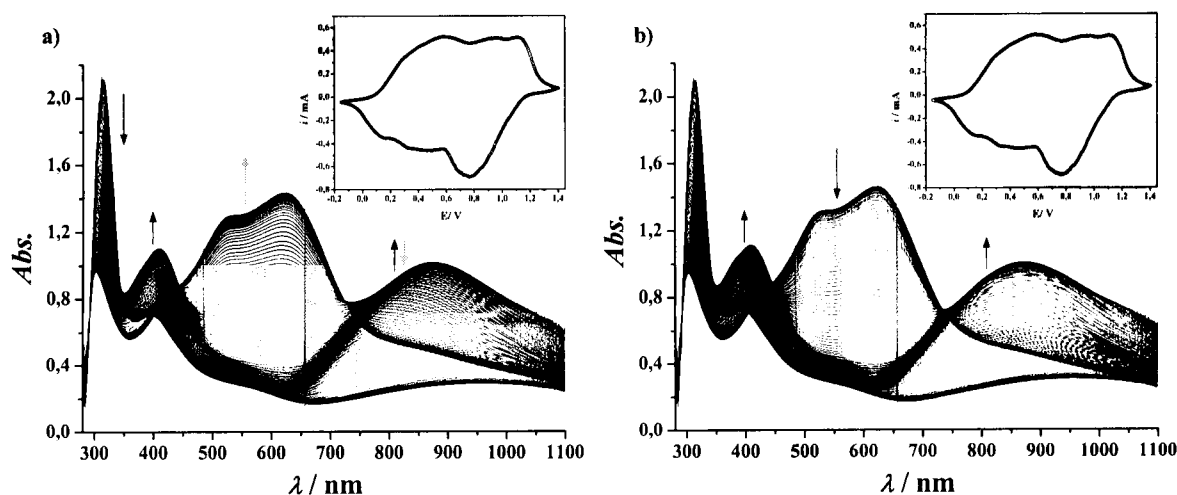


Figura 9.23: Espectros electrónicos adquiridos durante à oxidação (a) e a redução (b) de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , em intervalos de $0,01 \text{ V}$, e referenciados à solução de electrólito de suporte. Voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$.

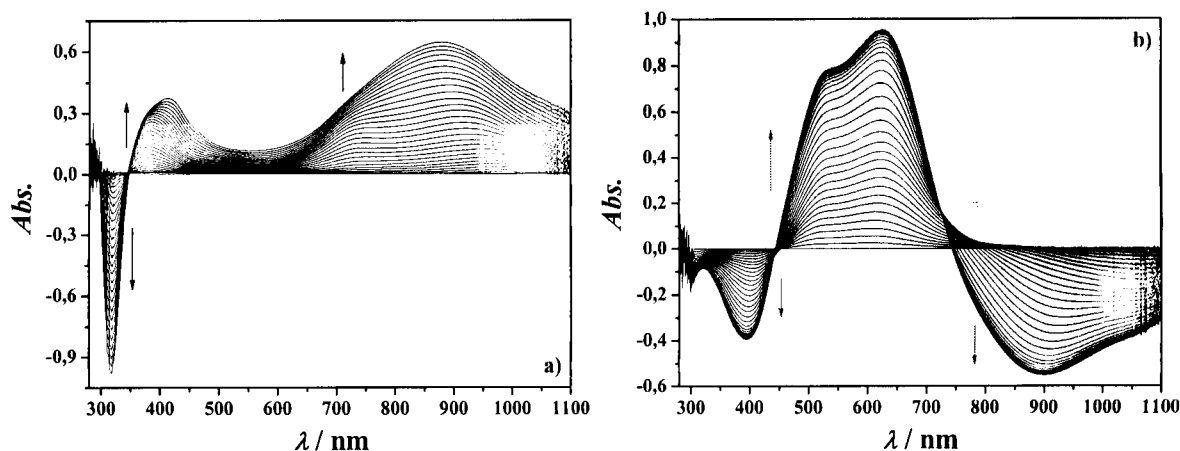


Figura 9.24: Espectros electrónicos adquiridos em intervalos de $0,01 \text{ V}$, durante a oxidação de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] numa solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN , no intervalo de potencial $-0,15 < E_{pa} < 0,8$ V (a) e no intervalo $0,8 < E_{pa} < 1,4$ V (b), referenciados ao espectro adquirido a $-0,15$ e $0,8$ V, respectivamente.

As alterações das bandas electrónicas ao longo do varrimento de potencial são mais facilmente observadas nos espectros diferenciais. Na Figura 9.24 a) apresentam-se os espectros adquiridos no intervalo de potencial $-0,15 < E_a < 0,80$ V, referenciados ao espectro registado a $-0,15$ V, e na Figura 9.24 b) apresentam-se os espectros adquiridos no intervalo de potencial $0,80 < E_a < 1,40$ V, referenciados ao espectro registado a $E_a = 0,80$ V.

No primeiro intervalo de potencial, $-0,15 < E_a < 0,80$ V, observam-se claramente 3 bandas electrónicas: a banda a $\lambda_{\text{máx.}} = 318$ nm que diminui de intensidade ao longo do potencial e as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} = 414$ e 878 nm que aumentam de intensidade com o aumento do potencial. No intervalo de potencial $0,80 < E_a < 1,40$ V, observam-se 4 bandas electrónicas: as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} = 414$ e 878 nm diminuem agora de intensidade e as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} = 529$ e 625 nm que aumentam de intensidade ao longo do potencial. Algumas bandas apresentam deslocamento no valor de $\lambda_{\text{máx.}}$ ao longo do potencial.

Os espectros electrónicos adquiridos durante o processo catódico encontram-se na Figura 9.24 b) e apresentam o comportamento inverso nos intervalos de potencial $1,40 > E_c > 0,63$ V e $0,63 > E_c > -0,15$ V; no final do ciclo de varrimento obtém-se um espectro electrónico semelhante ao espectro inicial.

O aparecimento/desaparecimento de bandas electrónicas ao longo do processo de oxidação-redução do filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] é uma indicação de que estas estão relacionadas com a electroactividade do filme, à semelhança do que aconteceu para filme de Ni(II) descrito na secção anterior e também tal como já se encontra descrito para filmes semelhantes de poli[M(salen)] em que M= Ni e Cu.^[18, 19, 33]

9.1.2- Caracterização de Filmes de Poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na Presença de Cátions

Os filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] foram ainda estudados por espectroscopia electrónica na presença de diversos cátions, Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+ , durante o processo de oxidação-redução. Os resultados apresentam-se de seguida conjuntamente para os cátions alcalino-terrosos Ba^{2+} e Mg^{2+} , e depois para os cátions alcalinos Li^+ e K^+ .

a) Poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na Presença de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$

Registaram-se os espectros electrónicos em intervalos de $0,01$ V, de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN durante o varrimento potenciodinâmico no intervalo de potencial $-0,15$ a $1,40$ V e a uma velocidade de varrimento de $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Na Figura 9.26 e 9.27

apresentam-se os espectros electrónicos adquiridos ao longo do varrimento anódico de filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na presença de catião bário e magnésio, respectivamente, referenciados ao espectro da solução de electrólito de suporte; apresentam-se ainda os respectivos espectros diferenciais.

Os espectros electrónicos do filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na presença de catião bário ou magnésio no estado neutro, são semelhantes ao espectro do filme na ausência de cátions no entanto, as bandas electrónicas situadas a $\lambda < 500$ nm encontram-se deslocadas para maiores energias: $\lambda_{\text{máx.}} = 310, 305, (314)$ e $383, 390, (396)$ nm para os filmes na presença de bário e magnésio, respectivamente (os valores entre parêntesis correspondem ao filme na ausência de cátions).

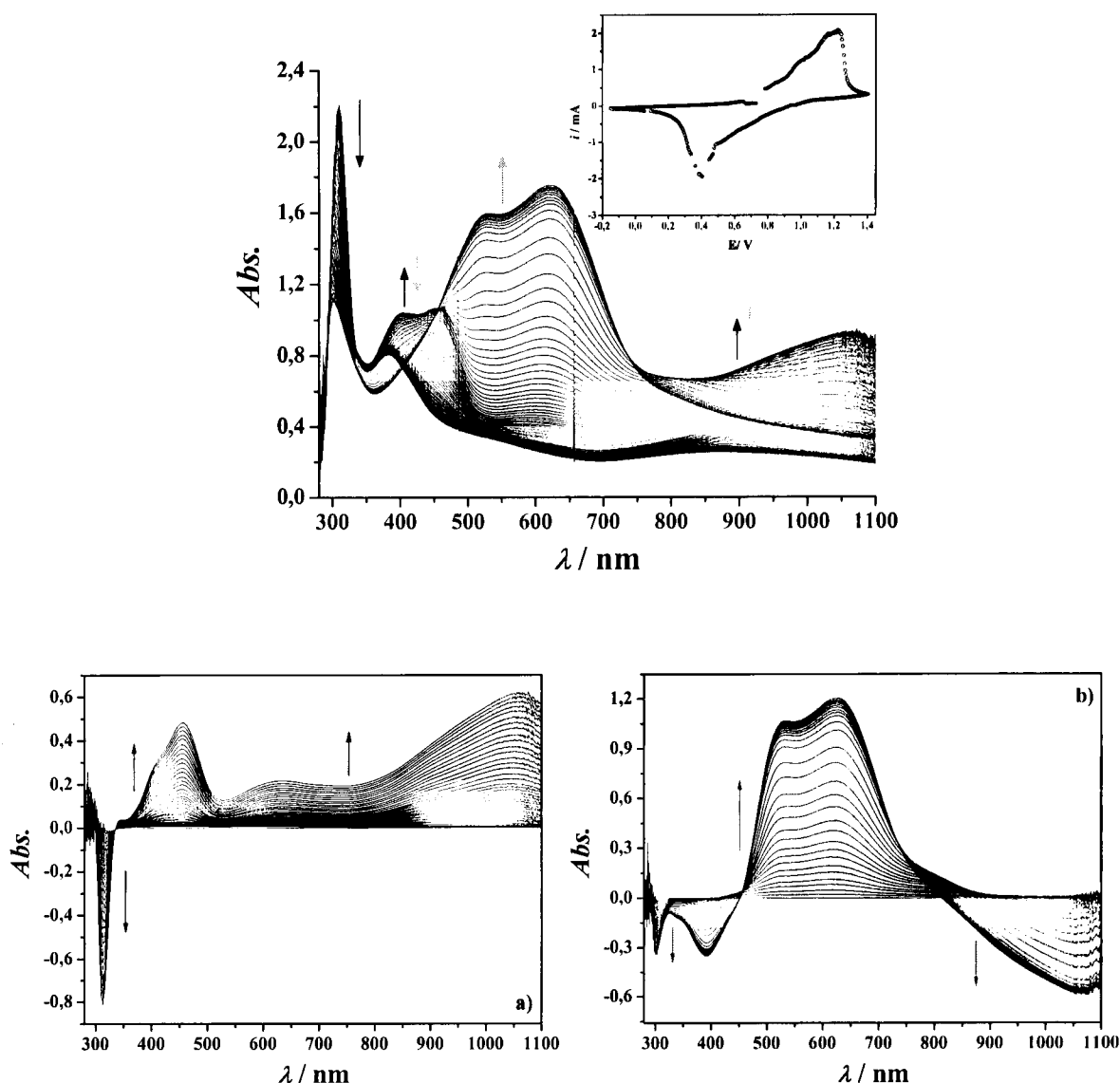


Figura 9.25: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ba}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$, em intervalos de $0,01 \text{ V}$ e

voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 1,12 \text{ V}$ (a) e no intervalo $1,12 < E_a < 1,3 \text{ V}$ (b), referenciados ao espectro adquirido a $0,0 \text{ V}$ e $1,12 \text{ V}$, respectivamente.

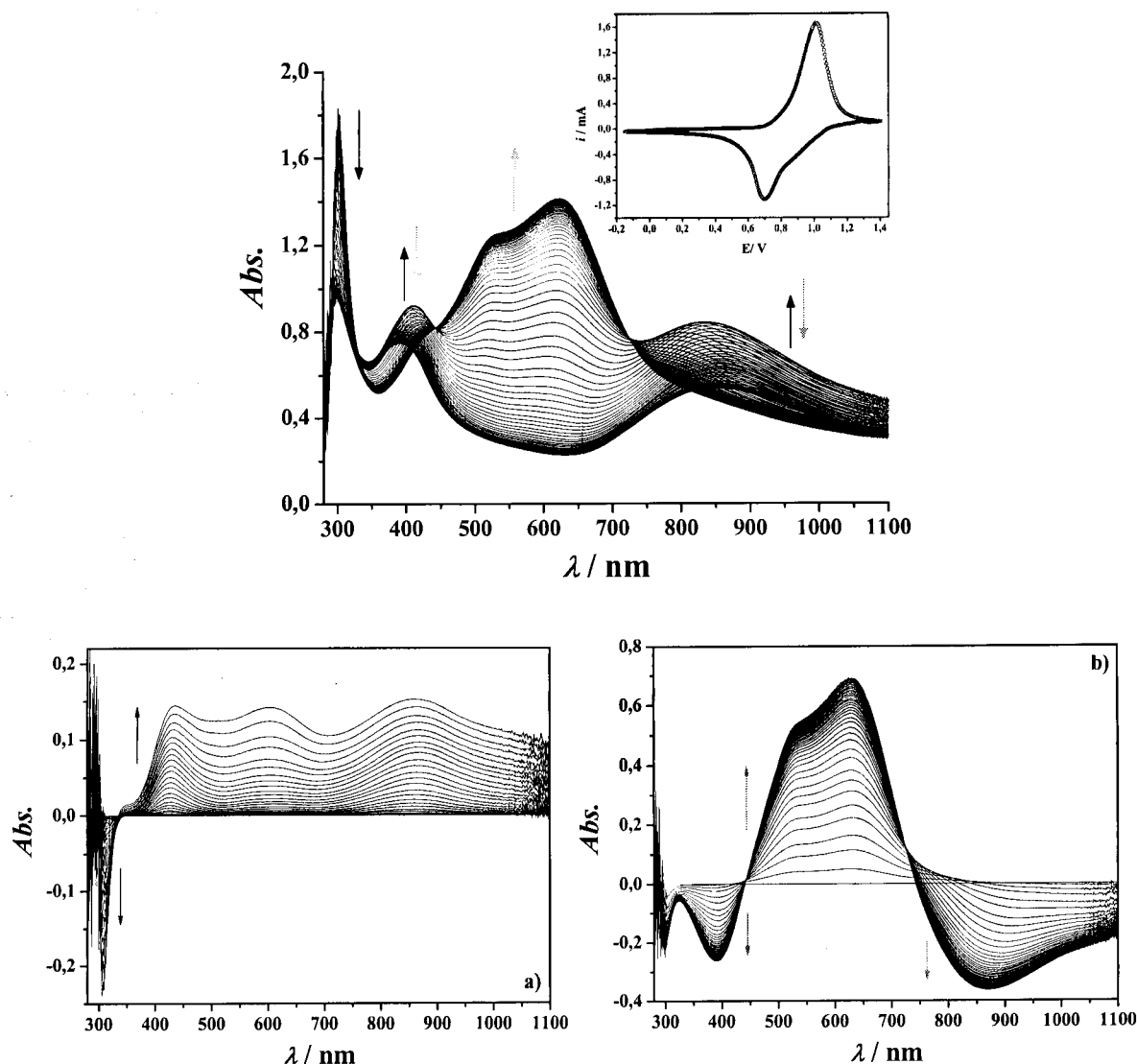


Figura 9.26: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] numa solução $0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Mg}(\text{ClO}_4)_2/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$, em intervalos de $0,01 \text{ V}$ e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 1,01 \text{ V}$ (a) e no intervalo $1,01 < E_a < 1,3 \text{ V}$ (b), referenciados ao espectro adquirido a $0,0 \text{ V}$ e $1,01 \text{ V}$, respectivamente.

À semelhança do observado para o filme de cobre na ausência de cátions, assim como para os filmes de níquel na ausência e na presença de cátions, também aqui os espectros electrónicos adquiridos ao longo do varrimento anódico apresentam em ambos os casos dois comportamentos distintos. No intervalo de potencial compreendido entre $-0,15 < E_a < 1,12 \text{ V}$ para o filme na presença de bário e no intervalo $-0,15 < E_a < 1,01 \text{ V}$ para o

filme na presença de magnésio, observa-se uma diminuição de intensidade na região $280 < \lambda < 350 \text{ nm}$ e um aumento de intensidade na região $350 < \lambda < 1100 \text{ nm}$. No intervalo de potencial compreendido entre $1,12 < E_a < 1,40 \text{ V}$ e $1,01 < E_a < 1,40 \text{ V}$ para o filme na presença de bário e magnésio, respectivamente, observa-se um aumento da absorvância ao longo do potencial na região $450 < \lambda < 750 \text{ nm}$ e ainda diminuição da absorvância nas regiões $280 < \lambda < 450 \text{ nm}$ e $750 < \lambda < 1100 \text{ nm}$.

Nos espectros diferenciais observa-se no intervalo de potencial $-0,15 < E_a < 1,12 \text{ V}$ para o filme na presença de bário, Figura 9.25 b₁, e no intervalo $-0,15 < E_a < 1,01 \text{ V}$ para o filme na presença de magnésio, Figura 9.26 b₁, uma banda a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 310 \text{ nm}$ que diminui de intensidade e as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 456 (436)$ e $1050 (860) \text{ nm}$ que aumentam de intensidade com o aumento de potencial. No intervalo $1,12 < E_a < 1,40 \text{ V}$, Figura 9.25 b₂, e $1,01 < E_a < 1,40 \text{ V}$, Figura 9.26 b₂, para o filme na presença de bário ou magnésio, respectivamente, observam-se as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 456 (436)$ e $1050 (860) \text{ nm}$ que diminuem de intensidade e as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} = 528$ e 628 nm que aumentem de intensidade com o potencial. Comparando com o filme de cobre na ausência de cátions, observa-se essencialmente uma diferença no valor de potencial ao qual ocorrem as alterações de intensidade, como se poderá verificar mais pormenorizadamente na secção seguinte, e observa-se ainda a existência de mais uma banda electrónica a $\lambda_{\text{máx.}} = 630 \text{ nm}$.

b) Poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na Presença de LiClO₄ ou KClO₄

A aquisição dos espectros electrónicos dos filmes de cobre na presença de cátions alcalinos foi efectuada tal como anteriormente, em intervalos de $0,01 \text{ V}$, ao longo do varrimento potenciodinâmico no intervalo $-0,15$ a $1,4 \text{ V}$ e a uma velocidade de $0,02 \text{ V s}^{-1}$, em soluções de $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/CH₃CN na presença de 5 mmol dm^{-3} LiClO₄ ou $2,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ KClO₄.

Os espectros electrónicos relativos ao varrimento anódico, apresentam-se na Figura 9.28 e 9.29 para o filme na presença de catião lítio ou potássio, respectivamente. Nas mesmas figuras encontram-se ainda os respectivos espectros diferenciais.

Os espectros electrónicos adquiridos ao filme de Cu(II) na presença do catião lítio ou potássio são os que mais se assemelham aos espectros do filmes na ausência de cátions, tal como os respectivos voltamogramas cíclicos. O deslocamento observado anteriormente nas bandas electrónicas de filmes na presença de Ba²⁺ ou Mg²⁺, não é neste caso significativo.

Os espectros electrónicos apresentam também alterações ao longo do varrimento de potencial (aparecimento/desaparecimento de bandas electrónicas) observando-se dois comportamentos distintos que se representam nas Figuras 9.28 e 9.29 a diferentes cores. No intervalo $-0,15 < E_a < 0,82$ V ou $-0,15 < E_a < 0,89$ V (espectros representados a preto) para o filme na presença de lítio ou potássio, respectivamente, observa-se uma diminuição de intensidade na região $280 < \lambda < 350$ nm e um aumento de intensidade na região $\lambda > 350$ nm. No intervalo compreendido entre $0,82 < E_a < 1,40$ V ou $0,89 < E_a < 1,40$ V (espectros representados a cinza) verifica-se agora um aumento de absorvância na região $450 < \lambda < 750$ nm e ainda uma diminuição de absorvância nas regiões $280 < \lambda < 450$ nm e $750 < \lambda < 1100$ nm com o aumento do potencial.

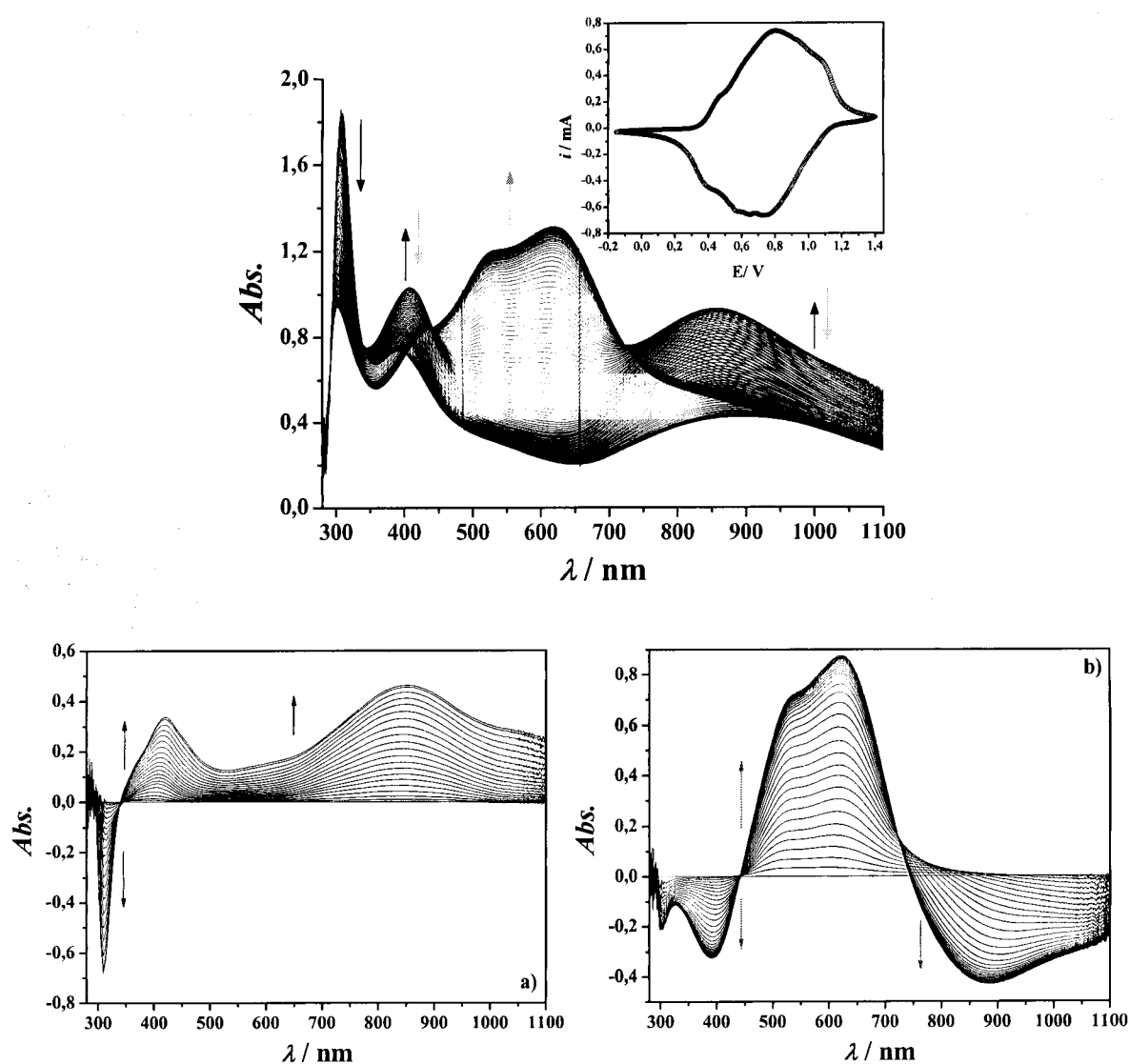


Figura 9.27: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] em soluções 5 mmol dm^{-3} $\text{LiClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ TBAP/ CH_3CN e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial $0,0 < E_a$

$<0,82$ V (a) e no intervalo $0,82 < E_a < 1,3$ V (b), referenciados ao espectro adquirido a 0,0 V e 0,82 V, respectivamente.

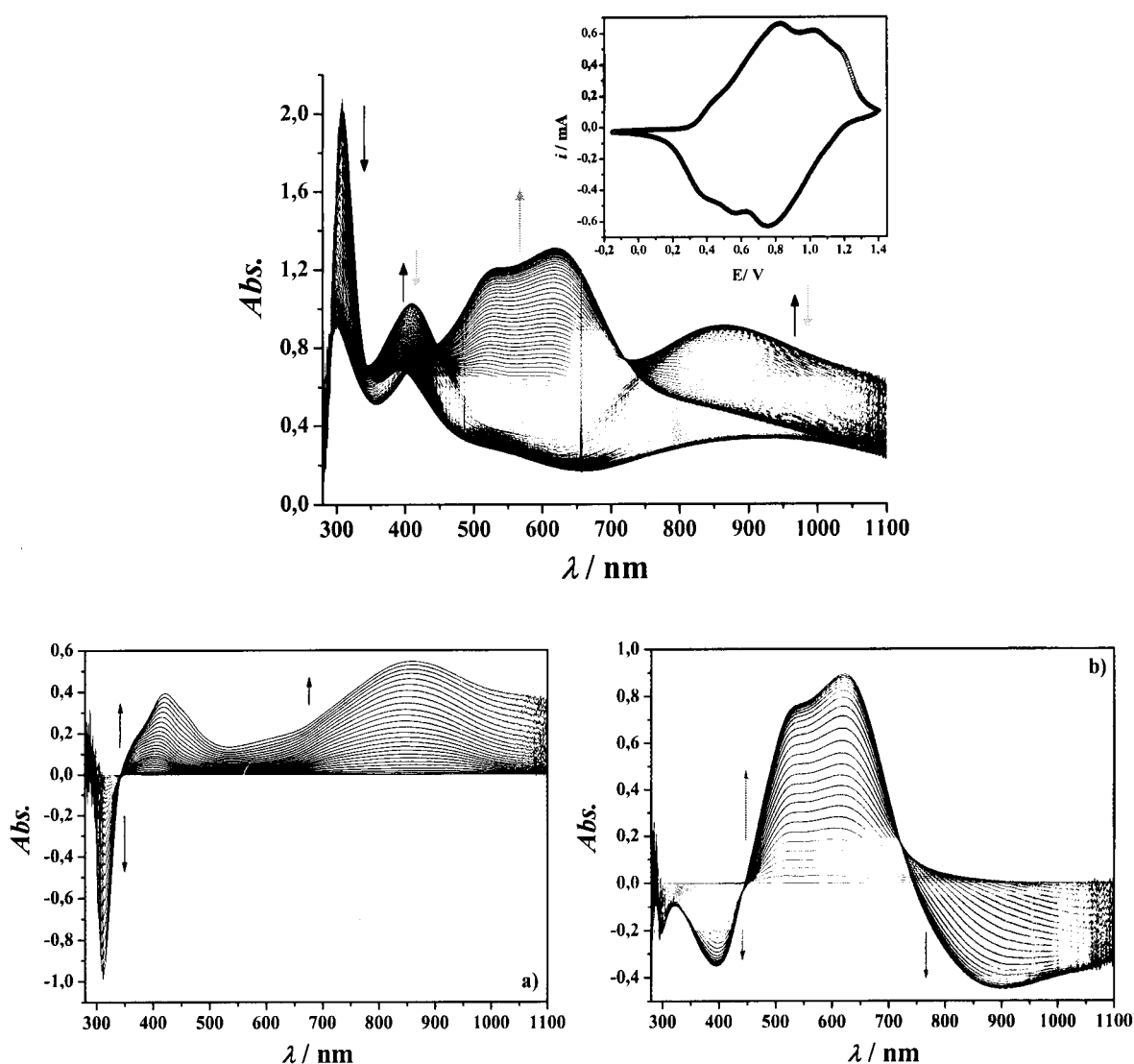


Figura 9.28: Espectros electrónicos adquiridos durante a oxidação de um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] em soluções $2,5 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ KClO}_4/0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TBAP/CH}_3\text{CN}$ e voltamograma cíclico do respectivo varrimento a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Espectros electrónicos diferenciais, adquiridos no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,89$ V (a) e no intervalo $0,89 < E_a < 1,3$ V (b), referenciados ao espectro adquirido a 0,0 V e 0,89 V, respectivamente.

Os espectros diferenciais são também idênticos aos do filme na ausência de cátions e mostram no intervalo de potencial $-0,15 < E_a < 0,82$ V ($-0,15 < E_a < 0,89$ V), Figura 9.27 b₁ (9.28 b₁), uma banda a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 310$ nm que diminui de intensidade e as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 420$, e 850 nm que aumentam de intensidade ao longo do potencial; no intervalo $0,82 < E_a < 1,40$ V ($0,89 < E_a < 1,40$ V), Figura 9.27 b₂ (9.28 b₂), as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} = 420$ e 850 nm que diminuem agora de intensidade e as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} = 530$ e 625 nm aumentam de

intensidade com o aumento do potencial; os valores entre parêntesis referem-se ao filme na presença de potássio.

No sentido da redução observa-se o processo inverso em ambos os casos, obtendo-se no final um espectro idêntico ao adquirido inicialmente a -0,15 V.

9.2.3- *Análise e Atribuição das Bandas Electrónicas*

Representou-se a absorvância das diversas bandas electrónicas observadas nos espectros dos filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] em função do potencial, para os filmes na ausência e na presença dos cationes, Ba^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ e K^+ ; os respectivos gráficos apresentam-se nas Figuras 9.29 e 9.30 juntamente com os voltamogramas cíclicos.

À semelhança do observado para os filmes de níquel, também nos filmes de cobre se observam 3 perfis distintos de variação da absorvância em função do potencial. Assim, e para o filme na ausência de cationes observam-se os seguintes perfis: (i) a banda a $\lambda_{\text{máx.}} = 318 \text{ nm}$ diminui de intensidade desde $E_a = 0,15 \text{ V}$ e atinge um mínimo a $E_a = 0,90 \text{ V}$, (ii) as bandas a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 400$ e 900 nm aumentam de absorvância a partir de $0,10 \text{ V}$, atingem um máximo a $E_a = 0,80 \text{ V}$ e diminuem depois até $E_a = 1,40 \text{ V}$ e finalmente (iii) as bandas electrónicas a $\lambda_{\text{máx.}} = 529$ e 625 nm aumentam de intensidade desde $E_a = 0,40 \text{ V}$ até $E_a = 1,15 \text{ V}$. No sentido da redução observa-se o processo inverso para todas as bandas.

Quando os filmes se encontram na presença de cationes, os perfis apresentados pelas diversas bandas electrónicas são semelhantes aos descritos no parágrafo anterior, mas encontram-se deslocados no potencial à semelhança dos processos electroquímicos observados no voltamograma cíclico; os desvios são mais acentuados para os filmes na presença dos cationes alcalino-terrosos, Mg^{2+} e Ba^{2+} .

Como as bandas electrónicas são semelhantes para o filme na ausência e na presença de cationes, devem corresponder ao mesmo tipo de transições electrónicas, e como tal sugerem que o mecanismo de condução do filme permanece inalterado na presença de cationes, ocorre apenas o deslocamento do processo no potencial tal como se observa para o processo electroquímico.

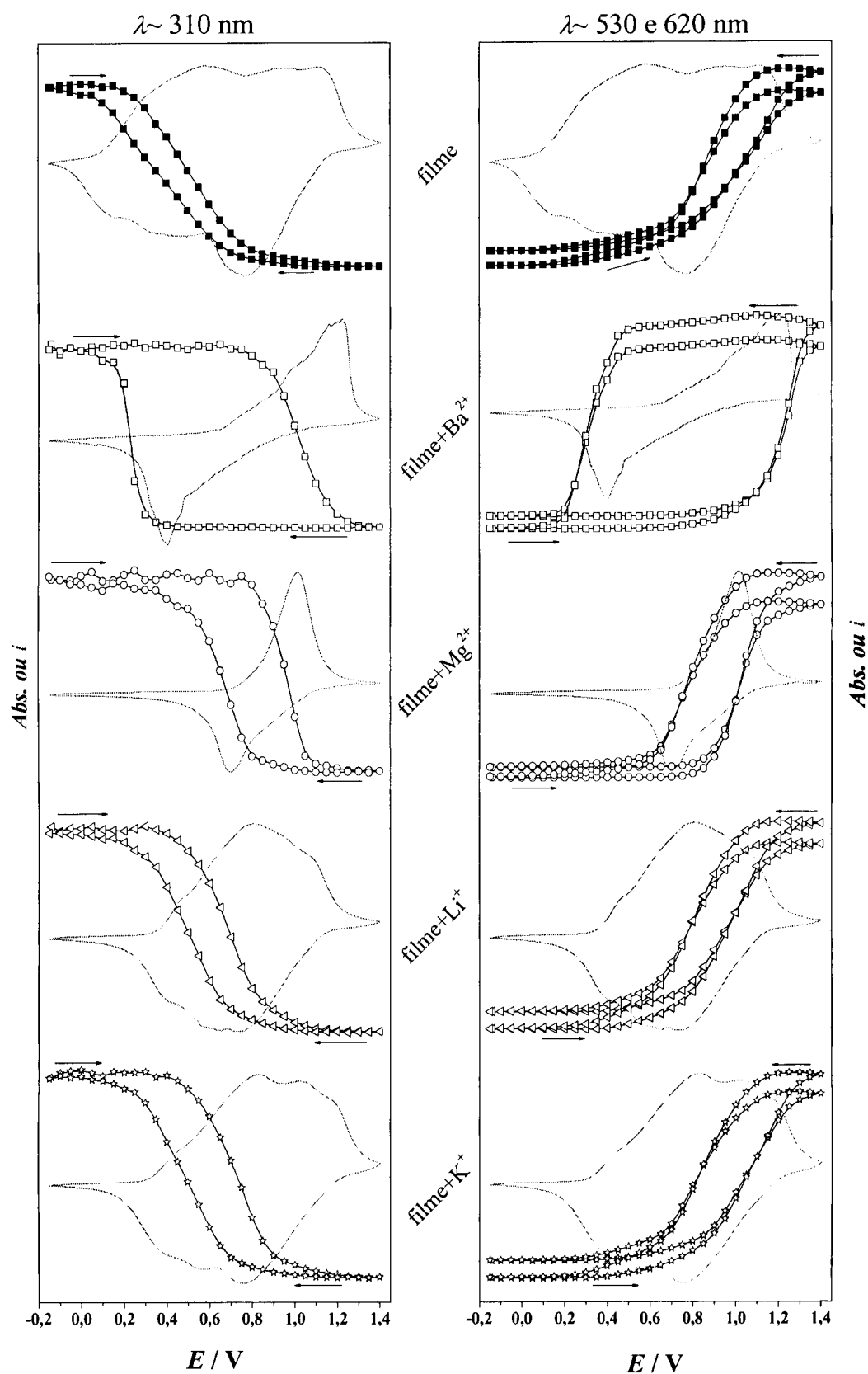


Figura 9.29: Representação da absorvância em função do potencial, das bandas observadas a $\lambda = 314, 528$ e 622 nm , nos espectros electrónicos obtidos para os filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] durante o seu processo de oxidação-redução na ausência e na presença dos cations metálicos.

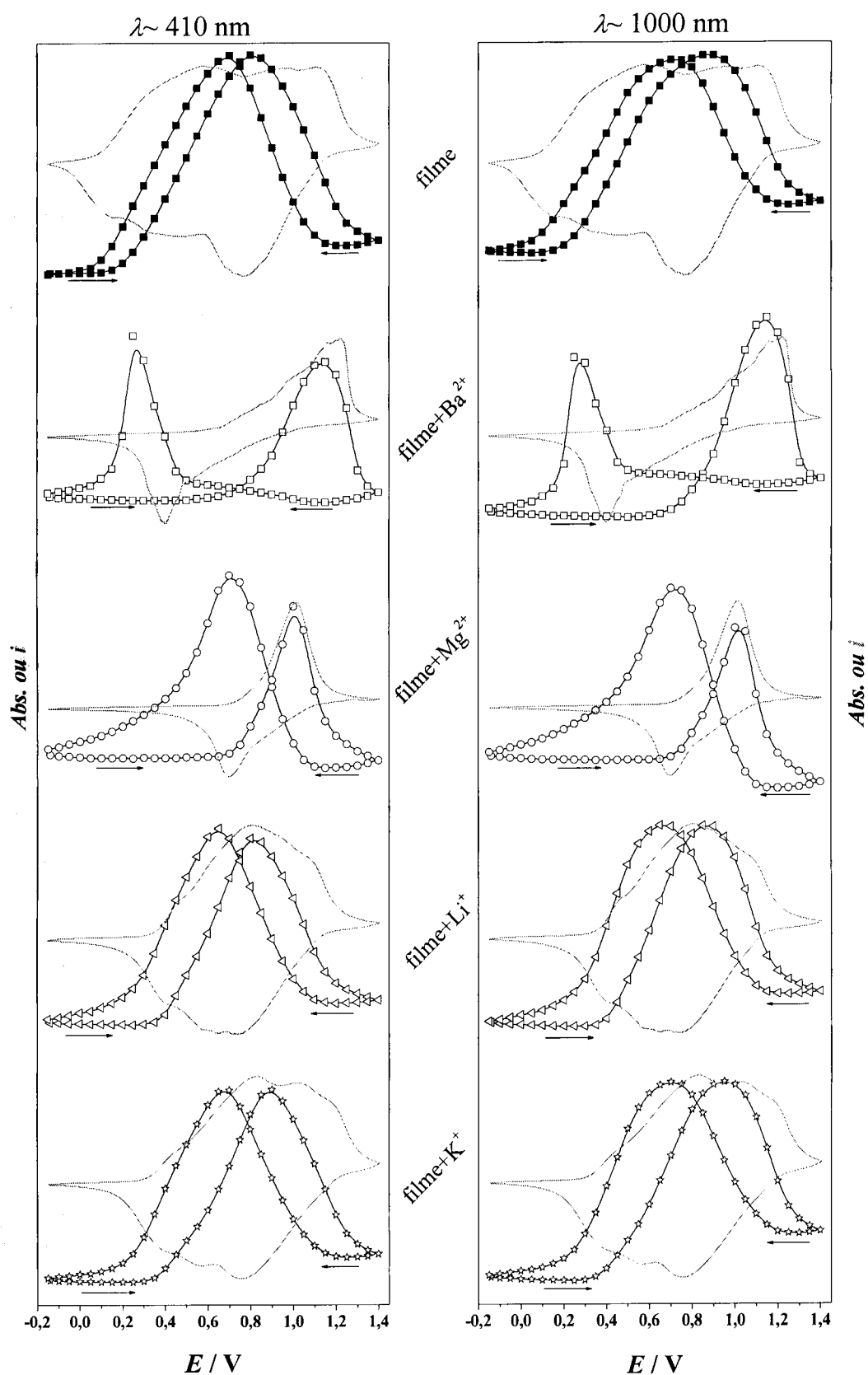


Figura 9.30: Representação da absorvância em função do potencial, das bandas observadas a $\lambda = 411$ e 876 nm, nos espectros electrónicos obtidos para os filmes de $\text{poly}[\text{Cu}(3\text{-MeOsaltMe})]$ durante o seu processo de oxidação-redução na ausência e na presença dos cátions metálicos.

Estimaram-se ainda os coeficientes de extinção molar, ϵ_λ ($\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$), para as diversas bandas electrónicas dos filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença dos cатиões estudados. Para tal, representou-se a absorvância de cada banda ao longo do potencial em função da carga consumida durante o varrimento de potencial. Na Figura 9.31 apresenta-se a título exemplificativo a representação *Abs. vs Q* para as diferentes bandas electrónicas apresentados por um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de cатиão bário.

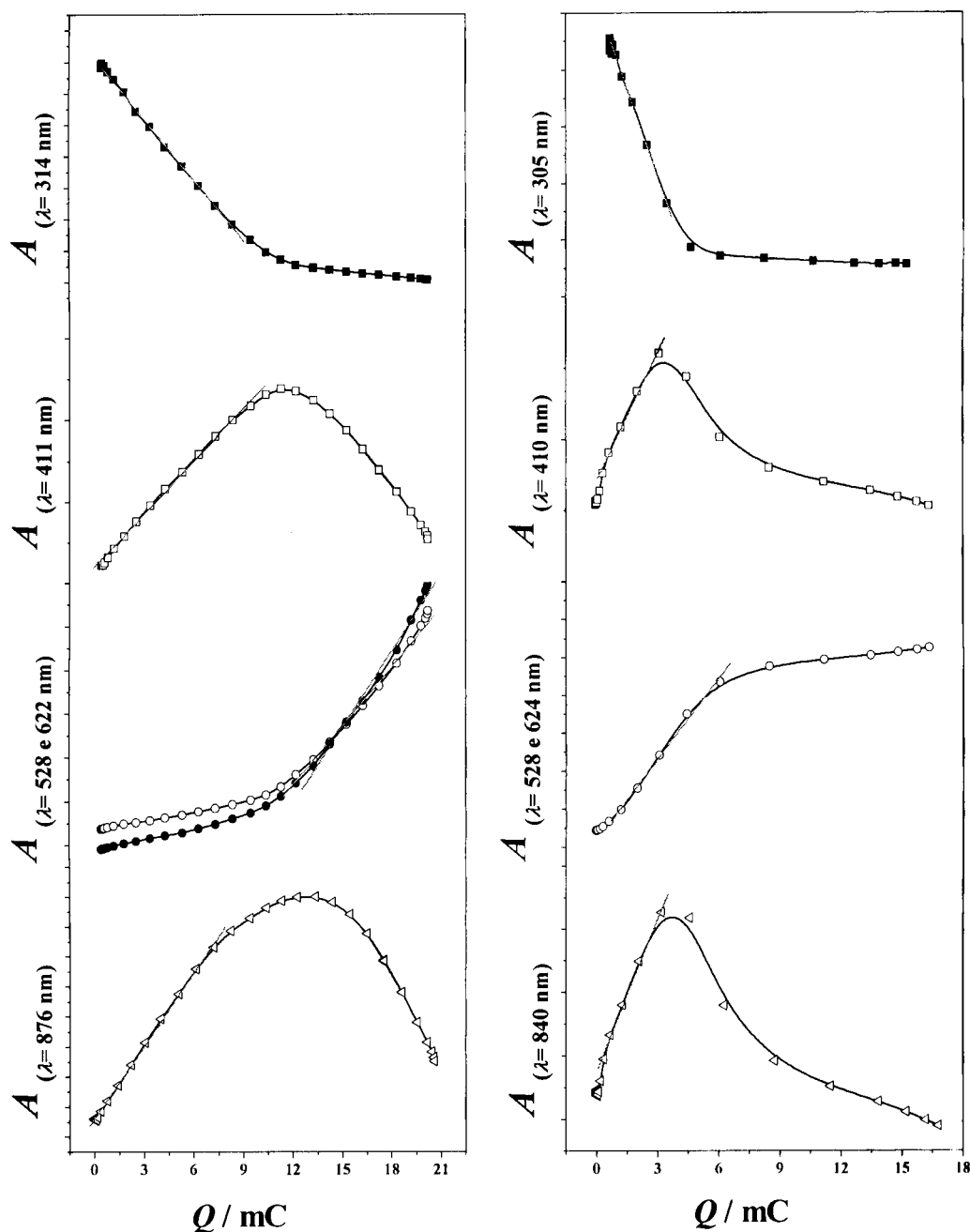


Figura 9.31: Representação da absorvância em função da carga consumida ao longo do varrimento potenciodinâmico para um filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de bário para as diferentes bandas electrónicas

Os coeficientes de extinção molar foram estimados a partir do declive anódico das regiões lineares observadas na representação $Abs.$ vs Q , onde a variação de absorvância é máxima, e com base na Equação 11 apresentada no Capítulo 2. O valor de n foi determinado para este filme no Capítulo 6, sendo $n=0,30$.

Os valores estimados para o filme de cobre em TBAP/ CH_3CN e em $\text{MClO}_4/\text{TBAP}/\text{CH}_3\text{CN}$ (em que $M = \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Li}$ e K), encontram-se resumidos na Tabela 9.6.

Tabela 9.2: Valores dos coeficientes de extinção molar, ϵ_λ , obtidos para os filmes de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de cátions alcalinos (Li^+ e K^+) e alcalino-terrosos (Ba^{2+} e Mg^{2+}).

	$\epsilon / \text{mol}^{-1} \text{dm}^{-3} \text{cm}^{-1}$				
	$\lambda = 314 \text{ nm}$	$\lambda = 411 \text{ nm}$	$\lambda = 528 \text{ nm}$	$\lambda = 624 \text{ nm}$	$\lambda = 876 \text{ nm}$
Filme	6250	2350	5210	6380	4430
Filme + Ba^{2+}	5150	1760	5280	5860	3780
Filme + Mg^{2+}	11590	4170	9960	11920	5600
Filme + Li^+	5800	2540	5280	6710	4820
Filme + K^+	7420	2540	5280	5860	4620

Os valores de ϵ estimados para o filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] numa solução TBAP/ CH_3CN são da mesma ordem de grandeza dos valores obtidos para filmes de Cu(II) semelhantes^[19] assim como para o filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] apresentado anteriormente e portanto correspondem a transições electrónicas que ocorrem entre estados com uma grande contribuição de orbitais do ligando.^[19] Uma vez que as bandas electrónicas estão associadas à condutividade do filme, estes resultados sugerem que, tal como no filme de Ni(II), também o filme de poli[Cu(3-MeOsaltMe)] possui um processo de oxidação baseado no ligando e não no centro metálico.

Quando existem cátions no interior do filme, os valores de ϵ_λ estimados alteram-se ligeiramente mas, como a ordem de grandeza é semelhante, o mecanismo de condução será semelhante ao do filme na ausência de cátions e como tal, é também um processo baseado no ligando.

À semelhança da atribuição efectuada para as bandas electrónicas do filme de níquel, também neste caso se usa o modelo polarónico^[224] para a atribuição das diversas

bandas electrónicas. Assumindo que, as bandas electrónicas com o mesmo perfil *Abs. vs E*, correspondem aos mesmos transportadores de carga, propõe-se o seguinte para o filme de cobre na ausência de cátions: (i) a banda electrónica a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 320 \text{ nm}$ ($\sim 3,88 \text{ eV}$) como diminui de intensidade ao longo da oxidação, corresponde à transição entre a banda de valência e a banda de condução (W_1); (ii) a banda a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 400 \text{ nm}$ ($\sim 3,10 \text{ eV}$) corresponde à transição electrónica entre a banda de valência e o nível polarónico antiligante, W_2 ; e (iii) a banda a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 900 \text{ nm}$ ($\sim 1,38 \text{ eV}$) corresponde à transição electrónica entre a banda de valência e o nível polarónico ligante, W_1 .

As bandas intensas que surgem a $\lambda_{\text{máx.}} = 529$ e 625 nm ($2,34$ e $1,98 \text{ eV}$) apresentam um perfil diferente das restantes, e a sua variação inicia-se a potenciais elevados, pelo que não deverão corresponder a W_3 , mas a bandas de transferência de carga entre o metal e o sistema π deslocalizado da estrutura quinóide formada durante a oxidação do filme, tal como se encontra descrito para filmes semelhantes.^[19] A transição W_3 , deverá corresponder à inflexão observada a $\lambda_{\text{máx.}} \sim 740 \text{ nm}$ ($\sim 1,68 \text{ eV}$) se se tiver em conta a diferença de W_2 com W_1 .

9.3- CONCLUSÕES

A espectroscopia electrónica acoplada à voltametria cíclica permitiu a caracterização electrónica de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] e poli[Cu(3-MeOsaltMe)] ao longo do seu processo de oxidação-redução, na ausência e na presença dos cátions alcalinos Li^+ e K^+ e alcalino-terrosos Mg^{2+} e Ba^{2+} .

A obtenção de um espectro electrónico no eléctrodo de ITO em solução TBAP/ CH_3CN após o varrimento da solução de complexo, indicou a deposição de filme electrocrómico à superfície do eléctrodo de ITO. Como os espectros electrónicos dos filmes resultantes, quer para o níquel, quer para o cobre, são semelhantes aos espectros electrónicos dos respectivos complexos, concluiu-se que a esfera de coordenação do metal é mantida nos filmes.

Ao longo do varrimento potenciodinâmico observaram-se novas bandas electrónicas com um comportamento dinâmico ao longo do potencial. Como os espectros electrónicos de um filme electroinactivo não apresentam variação das bandas electrónicas ao longo do varrimento potenciodinâmico, concluiu-se que as bandas estão relacionadas com os transportadores de carga dos filmes que foram identificados em filmes semelhantes

como sendo essencialmente polarões. Assim, a atribuição das bandas foi efectuada com base no modelo polarónico.^[224]

Observou-se ainda uma banda nos filmes de Ni(II) a $\lambda_{\text{máx.}} = 580 \text{ nm}$ e duas bandas nos filmes de Cu(II) a $\lambda_{\text{máx.}} = 528$ e 622 nm , que apresentavam um comportamento distinto das restantes ao longo do potencial com valores de ϵ mais elevados. Como tal, não deverão corresponder a transições que envolvem os níveis polarónicos, mas sim possivelmente a transferência de carga entre o metal e o ligando no estado oxidado.

O comportamento electrónico apresentado pelos filmes é reversível em todos os casos, uma vez que se obteve no final de cada ciclo de varrimento, um espectro electrónico idêntico ao registado no início do ciclo, observando-se apenas uma ligeira diminuição na intensidade da resposta.

Na presença de cátions, os filmes de níquel e cobre apresentaram no estado reduzido um deslocamento das bandas electrónicas para maior energia (mais significativo para os cátions do grupo II, Ba^{2+} e Mg^{2+}), mas no estado oxidado, os espectros electrónicos eram idênticos para filmes na ausência e na presença de cátions. Estes resultados indicam que os cátions se encontram no interior do filme no estado reduzido provocando alteração das suas propriedades electrónicas e que durante a oxidação devem sair do interior do filme e este passa a apresentar as propriedades electrónicas típicas da ausência de cátions. Estes resultados vão de encontro aos resultados voltamétricos e gravimétricos.

Os coeficientes de extinção molar estimados, são da mesma ordem de grandeza para os filmes de níquel e cobre na ausência e na presença de cátions, e são característicos de transições com grande contribuição das orbitais do ligando, sugerindo que o mecanismo de condução nos filmes mantido na presença de cátions é baseado no ligando.

Após remoção dos cátions dos filmes por varrimento potenciodinâmico em solução de TBAP/ CH_3CN obtiveram-se espectros electrónicos idênticos aos do filme sem cátions, mostrando-se desta forma uma reversibilidade do processo de reconhecimento também nas propriedades electrónicas.

A deposição de filmes a partir de soluções de complexo de Ni(II) na presença de um excesso de cátions alcalino-terrosos, Ba^{2+} e Mg^{2+} , mostrou ainda que a eficiência de polimerização é reduzida, demonstrada pela baixa absorvância apresentada pelos filmes depositados em condições semelhantes, tal como se havia verificado anteriormente nas respostas voltamétrica e gravimétrica de experiências semelhantes.

CAPÍTULO 10

Caracterização dos Filmes Poliméricos por FTIR *in situ* na Ausência e na Presença de Catiões

A utilização da espectroscopia de infravermelho *in situ* na caracterização de filmes electroactivos depositados em interfaces, permite obter informações de natureza estrutural e sobre o mecanismo de transporte de carga dos filmes.

O filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] já foi anteriormente estudado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier sob controlo electroquímico (FTIR *in situ*) pelo que quer as características vibracionais, quer o processo de transporte de carga ao longo do processo de oxidação-redução em solução TEAP/CH₃CN, já se encontram descritos.^[156] Este estudo foi efectuado novamente para cada filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência de cátions, de modo a facilitar a comparação das propriedades vibracionais do filme na presença dos cátions metálicos. Assim, neste capítulo apresenta-se o estudo efectuado por FTIR *in situ* em modo de reflectância a filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] durante o seu processo de oxidação-redução em solução de TEAP/CH₃CN, na ausência e na presença dos cátions Ba²⁺, Li⁺ e K⁺.

10.1- FILME DE POLI[Ni(3-MEOSALTME)] EM SOLUÇÃO DE TEAP/CH₃CN

Depositaram-se filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] com 40 ciclos de varrimento de potencial no intervalo 0,0 a 1,3 V e a uma velocidade de varrimento de 0,40 V s⁻¹, a partir de soluções 1 mmol dm⁻³ [Ni(3-MeOsaltMe)]/0,1 mol dm⁻³ TEAP/CH₃CN. Posteriormente, adquiriram-se os espectros vibracionais durante o varrimento potenciodinâmico dos filmes numa solução 0,1 mol dm⁻³ TEAP/CH₃CN em intervalos de potencial de 0,05 V.

Na Figura 10.1 apresentam-se os espectros vibracionais adquiridos *in situ* em modo de reflectância durante o varrimento anódico de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em solução TEAP/CH₃CN; os espectros encontram-se referenciados ao espectro de CH₃CN.

Durante o varrimento anódico de potencial observa-se um aumento de intensidade das bandas de vibração situadas na região $1000 < \bar{\nu} < 1700 \text{ cm}^{-1}$, Figura 10.1 b), e um aumento de intensidade da banda larga e intensa que aparece na região $1700 < \bar{\nu} < 4000 \text{ cm}^{-1}$ cujo máximo está fora do intervalo de frequência estudado, Figura 10.1 a). Este comportamento é típico de processos de oxidação-redução de filmes poliméricos orgânicos cuja condução electrónica se dá através da estrutura π deslocalizada, como foi referido no Capítulo 2.^[244, 264-267]

A banda larga e intensa com o máximo a $\bar{\nu} > 4000 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída a uma transição electrónica W_1 (Capítulo 9, secção 9.1.3) relativa aos transportadores de carga (polarões) gerados ao longo do processo de oxidação do filme, à semelhança do que acontece nos

filmes homólogos de níquel com este tipo de ligando^[18, 33] e em certos polímeros condutores.^[244, 264-267] O movimento dos transportadores de carga origina também a variação de absorvância das vibrações situadas na região $1000 < \bar{\nu} < 1700 \text{ cm}^{-1}$, designadas de vibrações do infravermelho activas (IRAV's).^[244, 254, 255] Como esta região é característica de vibrações de ligações associadas ao ligando, a variação de absorvância nesta região sugere que o processo de oxidação envolve o ligando e não o centro metálico, confirmando-se assim os resultados anteriores obtidos por voltametria cíclica e espectroscopia electrónica.

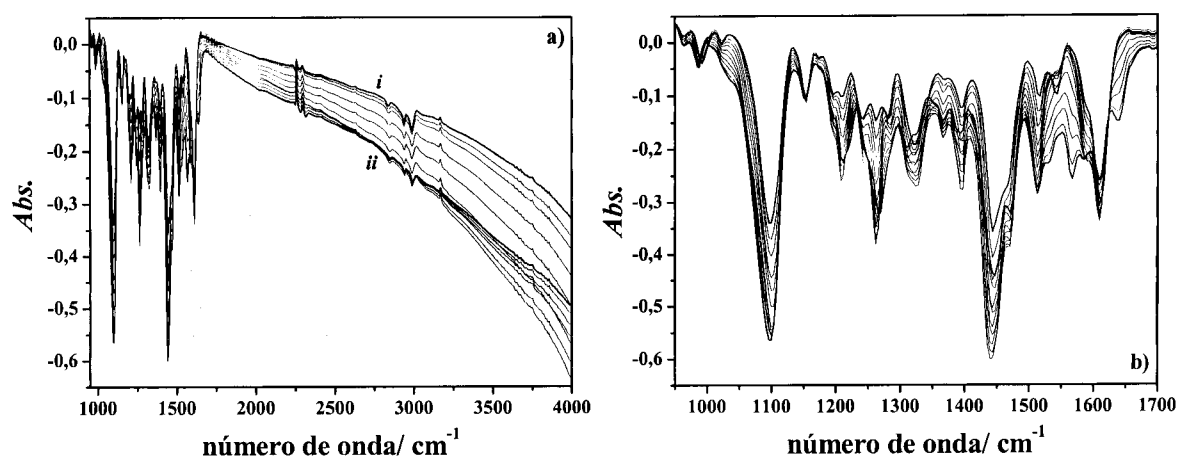


Figura 10.1: Espectros de infravermelho *in situ* em modo de reflectância de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)], adquiridos em intervalos de 0,50 V entre 0,0 e 1,3 V. (a) espectro total 1000 a 4000 cm^{-1} e (b) região 1000 a 1700 cm^{-1} .

As bandas vibracionais não apresentam uma variação monótona ao longo do varrimento de potencial, mas pelo contrário, observam-se dois tipos de comportamentos em intervalos de potencial distintos. De forma a mais facilmente se visualizarem as alterações que ocorrem nos espectros de infravermelho em cada intervalo de potencial, representaram-se os espectros na forma diferencial.

Na Figura 10.2 apresentam-se os espectros vibracionais relativos à Figura 10.1, referenciados ao espectro adquirido a 0,0 V, Figura 10.2 a), e ao espectro adquirido a 0,70 V, Figura 10.2 b); desta forma apenas são visíveis as alterações ocorridas durante o processo de oxidação do filme nos intervalos $0,0 < E_a < 0,70 \text{ V}$ e $0,70 < E_a < 1,3 \text{ V}$, respectivamente. As bandas que surgem nos espectros diferenciais com $\Delta Abs.$ positiva correspondem a perdas de intensidade dos modos de vibração e as bandas com $\Delta Abs.$ negativa correspondem a ganhos de intensidade de modos de vibração.

Na Tabela 10.1 apresentam-se resumidas as principais bandas observadas em cada um dos intervalos referidos relativos à oxidação do filme em TEAP/CH₃CN; o sinal ↑ corresponde a ganho de intensidade do modo de vibração e o sinal ↓ corresponde a perda de intensidade do modo de vibração.

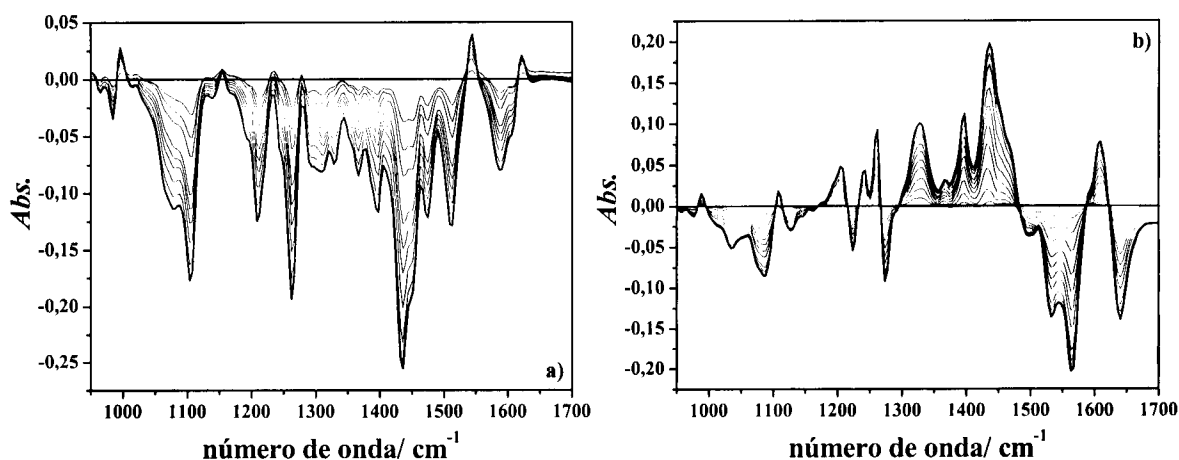


Figura 10.2: Espectros de infravermelho *in situ* em modo de reflectância do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] apresentado na Figura 10.1, (a) referenciados ao espectro adquirido a 0,25 V e (b) referenciados ao espectro adquirido a 0,80 V.

Tabela 10.1: Frequência das bandas devidas a vibrações de alongamento do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] durante o processo de oxidação no intervalo 0,0 a 1,3 V em solução TEAP/CH₃CN.

1000		1100		1400		1700	
C-H, C-O		C-C, C-O, C-N		C=C, C=O, C=N			
0-0,70 V	0,70-1,3 V	0-0,70 V	0,70-1,3 V	0-0,70 V	0,70-1,3 V		
-	1034 ↑	1208 ↑	1208 ↓	1436 ↑	1436 ↓		
1088 ↑	1088 ↑	-	1224 ↑	1474 ↑	1474 ↓		
1104 ↑	-	-	1243 ↓	1513 ↑	-		
		1262 ↑	1262 ↓	-	1532 ↑		
		-	1274 ↑	1544 ↓	-		
		1289 ↑	-	-	1563 ↑		
		1312 ↑	-	1586 ↑	-		
		1328 ↑	1328 ↓	1606 ↑	1606 ↓		
		1366 ↑	1366 ↓	1621 ↓	-		
		1397 ↑	1397 ↓	-	1640 ↑		

No intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,70$ V, Figura 10.2 a), verifica-se que o filme poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em solução TEAP/CH₃CN apresenta um ganho de intensidade das

bandas vibracionais no intervalo $1000 < \bar{\nu} < 1700 \text{ cm}^{-1}$ nomeadamente as bandas a $\bar{\nu} = 1088, 1104, 1208, 1262, 1289, 1312, 1328, 1366, 1397, 1436, 1474, 1513, 1586$ e 1606 cm^{-1} ; as bandas a $\bar{\nu} = 1544$ e 1621 cm^{-1} são excepção e correspondem a perdas de intensidade de modos de vibração. No intervalo de potencial $0,70 < E_a < 1,3 \text{ V}$, Figura 10.2 b), ocorre uma mudança de comportamento e parte das bandas que apresentavam ganhos de intensidade de intensidade diminuem agora, nomeadamente as bandas a $\bar{\nu} = 1208, 1243, 1262, 1328, 1366, 1397, 1436, 1474$ e 1606 cm^{-1} , e os modos de vibração a $\bar{\nu} = 1034, 1088, 1224, 1274, 1532, 1563$ e 1640 cm^{-1} aparecem com ganhos de intensidade.

A representação da absorvância apresentada pelas bandas nos espectros diferenciais em função do potencial permite visualizar o seu comportamento ao longo do potencial. Assim, apresentam-se a título exemplificativo na Figura 10.3 o perfil das bandas a $\bar{\nu} = 1262$ e 1563 cm^{-1} em função do potencial. Estas bandas possuem comportamentos diferentes entre si, mas semelhantes aos observados para as bandas electrónicas dos espectros de Uv-Vis apresentados no Capítulo 9. Estes resultado é uma indicação de que correspondem ao mesmo tipo de transportadores de carga.

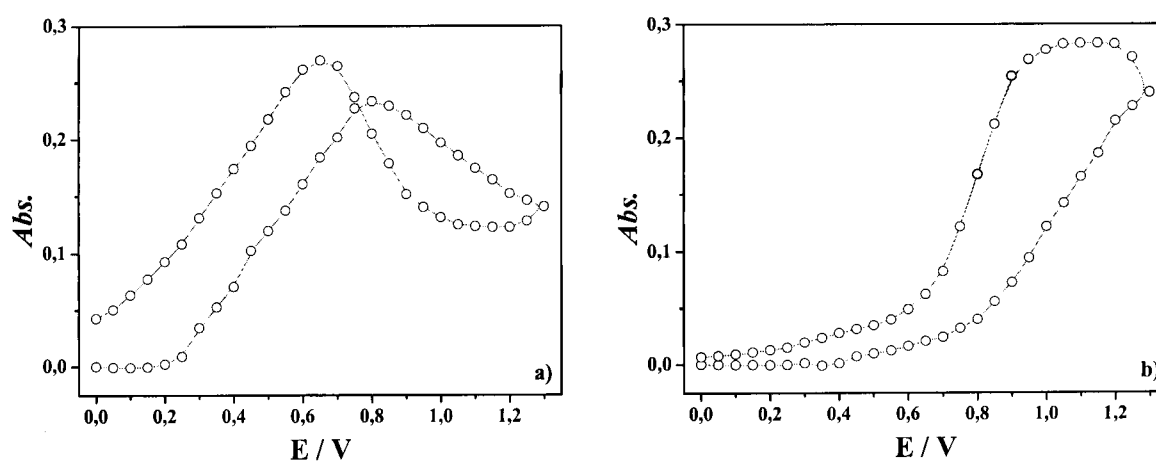


Figura 10.3: Representação da intensidade das bandas a $\bar{\nu} = 1262 \text{ cm}^{-1}$ (a) e $\bar{\nu} = 1563 \text{ cm}^{-1}$ (b) observadas nos espectros diferenciais de infravermelho do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ao longo do varrimento potenciodinâmico em TEAP/CH₃CN.

A atribuição das diferentes bandas foi efectuada com base em estudos publicados de compostos semelhantes de $[\text{Ni}(salen)]$,^[18, 33] assim como de sistemas com comportamentos similares, nomeadamente polímeros condutores de polipirrole e politiofeno.^[244, 264, 265] Deste modo, a banda observada nos espectros absolutos a $\bar{\nu} \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$, que apresenta um aumento significativo de absorvância ao longo do processo de

oxidação do filme, corresponde à vibração de alongamento assimétrico do ião ClO_4^- em solução.^[268] Os espectros diferenciais mostram que na realidade existem outras bandas que aumentam de intensidade nessa região, nomeadamente a banda a 1088 cm^{-1} que foi atribuída ao ião perclorato no interior do filme.^[18, 33] Este resultado corrobora o resultado obtido por EQCM (Capítulo 7) onde se verificou entrada de ião perclorato para o filme durante o processo de oxidação.

As restantes bandas observadas na zona das IRAV's estão associadas a modos de vibração das ligações que existem na estrutura polimérica (C-C, C-N e C-O) no intervalo $1100 < \bar{\nu} < 1400\text{ cm}^{-1}$ e às ligações com carácter duplo (C=C, C=N e C=O) no intervalo de frequências $1400 < \bar{\nu} < 1700\text{ cm}^{-1}$. Genericamente, verifica-se nos espectros diferenciais, Figura 10.2, que na primeira parte da oxidação ocorrem essencialmente ganhos de intensidade dos modos de vibração em toda a região e na parte final da oxidação verifica-se uma perda dos modos de vibração das ligações C-C, C-N e C-O no intervalo $1100 < \bar{\nu} < 1450\text{ cm}^{-1}$, e um ganho dos modos de vibração associados às ligações com carácter duplo, que se explica pela formação de uma estrutura quinóide no filme oxidado.

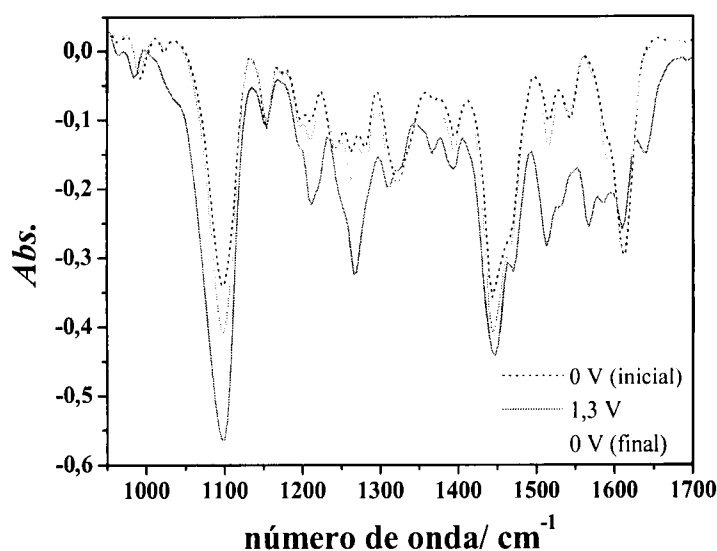


Figura 10.4: Espectros de infravermelho *in situ* de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] adquiridos no início do ciclo de varrimento de potencial a 0,0 V, quando o filme se encontrava oxidado a 1,3 V e no final do ciclo de varrimento de potencial a 0,0 V.

A comparação dos espectros de infravermelho apresentados na Figura 10.4, adquiridos ao filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] no início do ciclo de varrimento de potencial a 0,0 V, no estado oxidado a 1,3 V e no final do ciclo a 0,0 V, mostra que as

características vibracionais do filme são completamente reversíveis, observando-se no final do ciclo de varrimento um espectro de infravermelho muito semelhante ao espectro inicial.

10.2- PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE FILMES DE POLI[Ni(3-MeOsaltMe)] NA PRESENÇA DE CATIONES

10.2.1- Adição de Cátions

Após o estudo dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] em solução de TEAP/ CH_3CN , adicionou-se 5 mL de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou LiClO_4 ou $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ KClO_4 , à solução de TEAP/ CH_3CN presente na célula, e adquiriram-se os espectros de infravermelho em intervalos de 1 minuto ao longo de 30 minutos, sem aplicação de potencial. Nas Figuras 10.5, 10.6 e 10.7 apresentam-se os espectros de infravermelho adquiridos *in situ* e referenciados ao espectro do CH_3CN , dos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] após a adição de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$, LiClO_4 e KClO_4 , respectivamente.

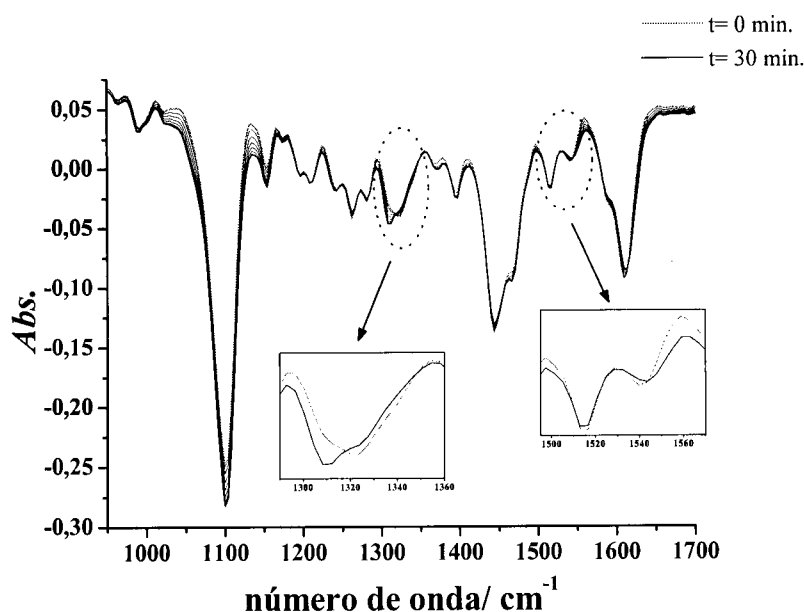


Figura 10.5: Espectros de infravermelho *in situ* adquiridos em intervalos de 1 minuto ao longo de 30 minutos, a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] após a adição de 5 mL de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$. Espectros referenciados ao espectro do CH_3CN .

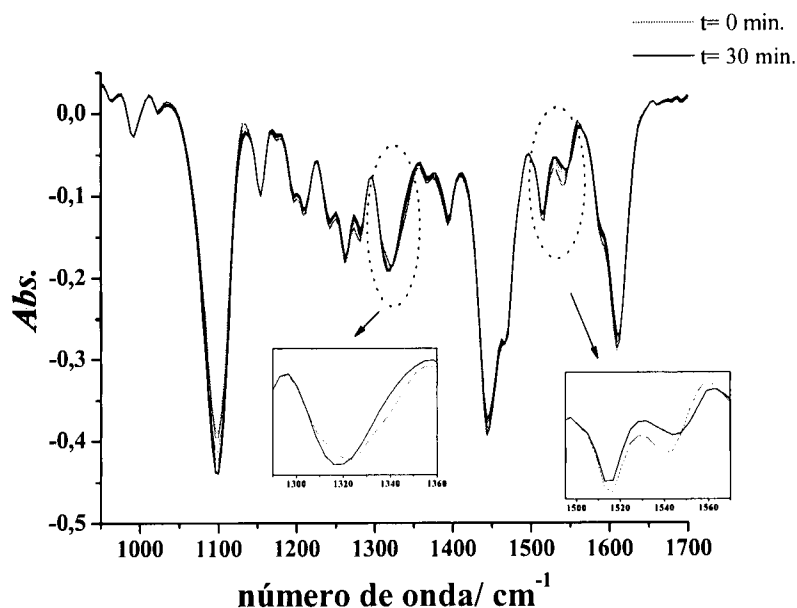


Figura 10.6: Espectros de infravermelho *in situ* adquiridos em intervalos de 1 minuto ao longo de 30 minutos, a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] após a adição de 5 mL de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$. Espectros referenciados ao espectro do CH_3CN .

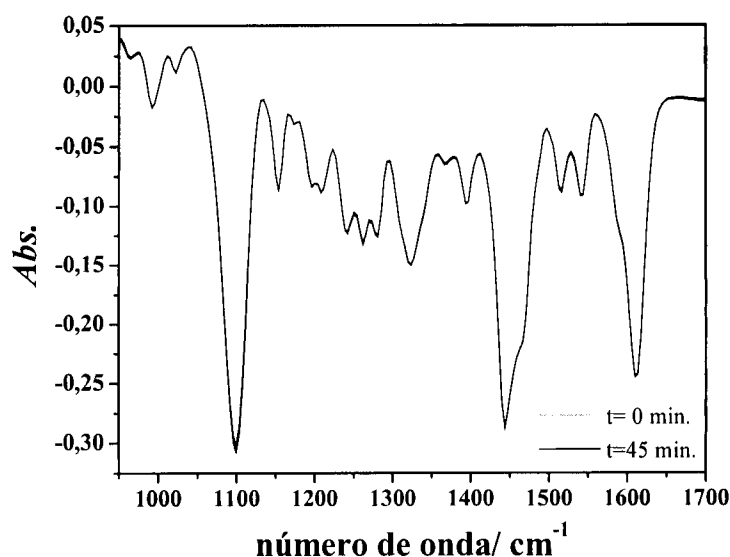


Figura 10.7: Espectros de infravermelho *in situ* adquiridos em intervalos de 1 minuto ao longo de 45 minutos, a um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] após a adição de 5 mL de uma solução $0,01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KClO}_4$. Espectros referenciados ao espectro do CH_3CN .

A adição de 5 mL de uma solução $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ ou LiClO_4 à solução de TEAP/ CH_3CN provoca alterações na absorvância das bandas do filme na região $1000 < \bar{\nu} < 1700 \text{ cm}^{-1}$, destacando-se o aumento de absorvância da banda a 1100 cm^{-1} que corresponde ao modo de vibração de alongamento do ião ClO_4^- , indicando que ocorre movimento do ião da solução para o filme. Observa-se ainda o deslocamento das bandas a

$\bar{\nu} = 1324$ e 1540 cm^{-1} para 1308 e 1544 cm^{-1} no caso da adição de bário e para $\bar{\nu} = 1316$ e 1544 cm^{-1} no caso da adição de LiClO_4 . Por sua vez, os espectros do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] ao qual se adicionou KClO_4 , não apresentaram alterações significativas ao longo de 45 minutos de aquisição de espectros. Refira-se que a solução de KClO_4 usada era mais diluída ($0,01\text{ mol dm}^{-3}$) devido à sua baixa solubilidade em CH_3CN .

Estes resultados indicam claramente que ocorre entrada dos catiões bário e lítio para o interior do filme, demonstrado pela alteração de frequência em dois locais do espectro. No caso do catião potássio não se observam quaisquer alterações, o que sugere que este deverá entrar em muito pequena quantidade e que não é detectado por esta técnica; este resultado já foi aliás constatado nas análises efectuadas por XPS.

A confirmação da pseudo coroa como local de interacção dos catiões no filme é feita pela observação do deslocamento de bandas de vibração de alongamento na região de absorção das ligações C-C e C-O, de 16 cm^{-1} para o filme contendo catião bário e de 8 cm^{-1} para o filme contendo catião lítio. O desvio para menores energias é indicativo da alteração da densidade electrónica da ligação, devido à interacção com os catiões. Confirma-se também desta forma a maior influência do catião bário relativamente aos restantes catiões.

10.2.2- Processo de Oxidação em TEAP/ CH_3CN na Presença de Catiões

Após a adição dos catiões aos filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] adquiriram-se os espectros de infravermelho *in situ* durante o varrimento potenciodinâmico na presença dos catiões. Todos os filmes na presença de catiões apresentaram características vibracionais semelhantes às observadas para o filme na ausência de catiões: (i) existência de uma banda larga e intensa a $\bar{\nu} > 1700\text{ cm}^{-1}$ que aumenta de intensidade e (ii) a existência de IRAV's na região $1000 < \bar{\nu} < 1700\text{ cm}^{-1}$. A título exemplificativo apresentam-se na Figura 10.8 os espectros registados para o filme de níquel na presença de LiClO_4 referenciados ao espectro de CH_3CN .

À semelhança dos resultados obtidos por espectroscopia electrónica, também os espectros vibracionais sugerem que o mecanismo de condução do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] não se altera na presença dos catiões e, como tal, se trata de um processo baseado no ligando à semelhança do que acontece com o filme na ausência de catiões.

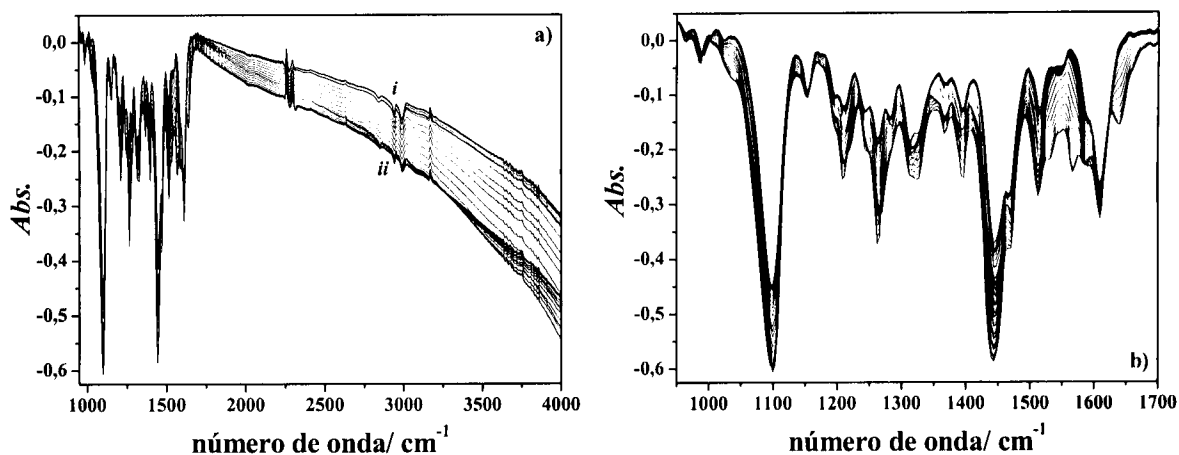


Figura 10.8: Espectros de infravermelho *in situ* em modo de reflectância de um filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de LiClO₄, adquiridos em intervalos de 0,50 V entre 0,0 e 1,3 V. (a) espectro total 1000 a 4000 cm⁻¹ (i- 0 V e ii- 1,3 V) e (b) região 1000 a 1700 cm⁻¹.

A representação dos espectros de infravermelho na forma diferencial mostra a existência de dois comportamentos distintos das bandas vibracionais ao longo do varrimento anódico do filme na presença de catiões, como se pode observar na Figura 10.9 para o filme na presença de catião lítio. Estes espectros são muito semelhantes aos apresentados na Figura 10.2 para o filme na ausência de catiões, sendo neste caso no intervalo $0,0 < E_a < 0,80$ V e $0,80 < E_a < 1,3$ V.

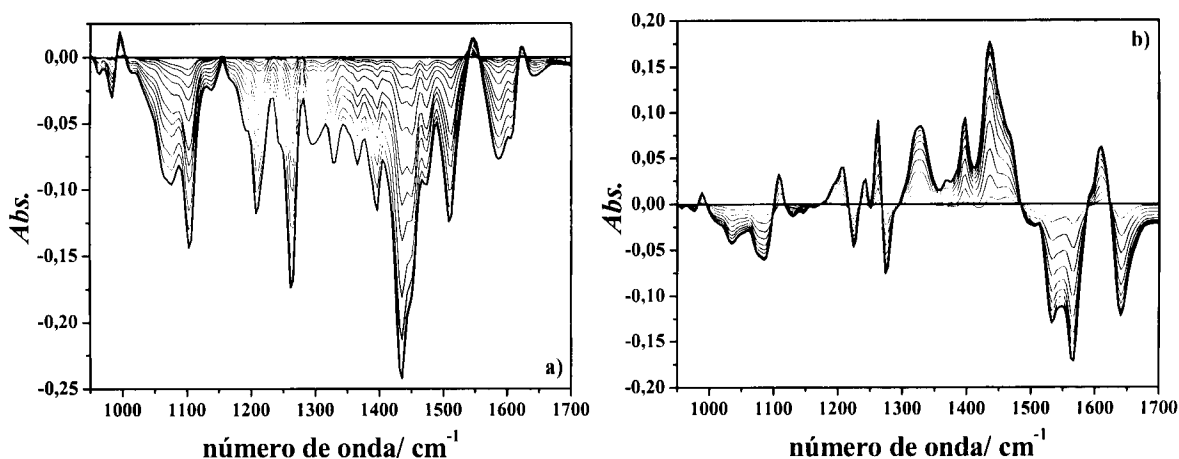


Figura 10.9: Espectros de infravermelho *in situ* em modo de reflectância do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na presença de LiClO₄ apresentados na Figura 10.9, (a) referenciados ao espectro adquirido a 0,25 V e (b) referenciados ao espectro adquirido a 0,85 V.

Assim, no intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,80$ V verifica-se um ganho de intensidade dos modos de vibração a $\bar{\nu} = 1088, 1104, 1208, 1262, 1289, 1312, 1328, 1366, 1397, 1436, 1474, 1513, 1586$ e 1606 cm⁻¹ e uma perda de intensidade dos modos de

vibração a $\bar{\nu} = 1544$ e 1621 cm^{-1} , e no intervalo de potencial $0,80 < E_a < 1,3 \text{ V}$ observa-se um ganho de intensidade dos modos de vibração a $\bar{\nu} = 1034, 1088, 1224, 1274, 1497, 1532, 1563$ e 1640 cm^{-1} e uma perda de intensidade dos modos de vibração a $\bar{\nu} = 1208, 1262, 1243, 1328, 1366, 1397, 1436, 1474$ e 1606 cm^{-1} . As bandas observadas neste caso para o filme contendo cátion lítio são as mesmas observadas para o filme na ausência de cátion. Para verificar se esta situação também acontece para os restantes filmes na presença de cátion potássio ou bário, representaram-se os espectros diferenciais do filme para os diferentes intervalos, na ausência de cátions e na presença dos cátions bário, lítio e potássio, Figura 10.10.

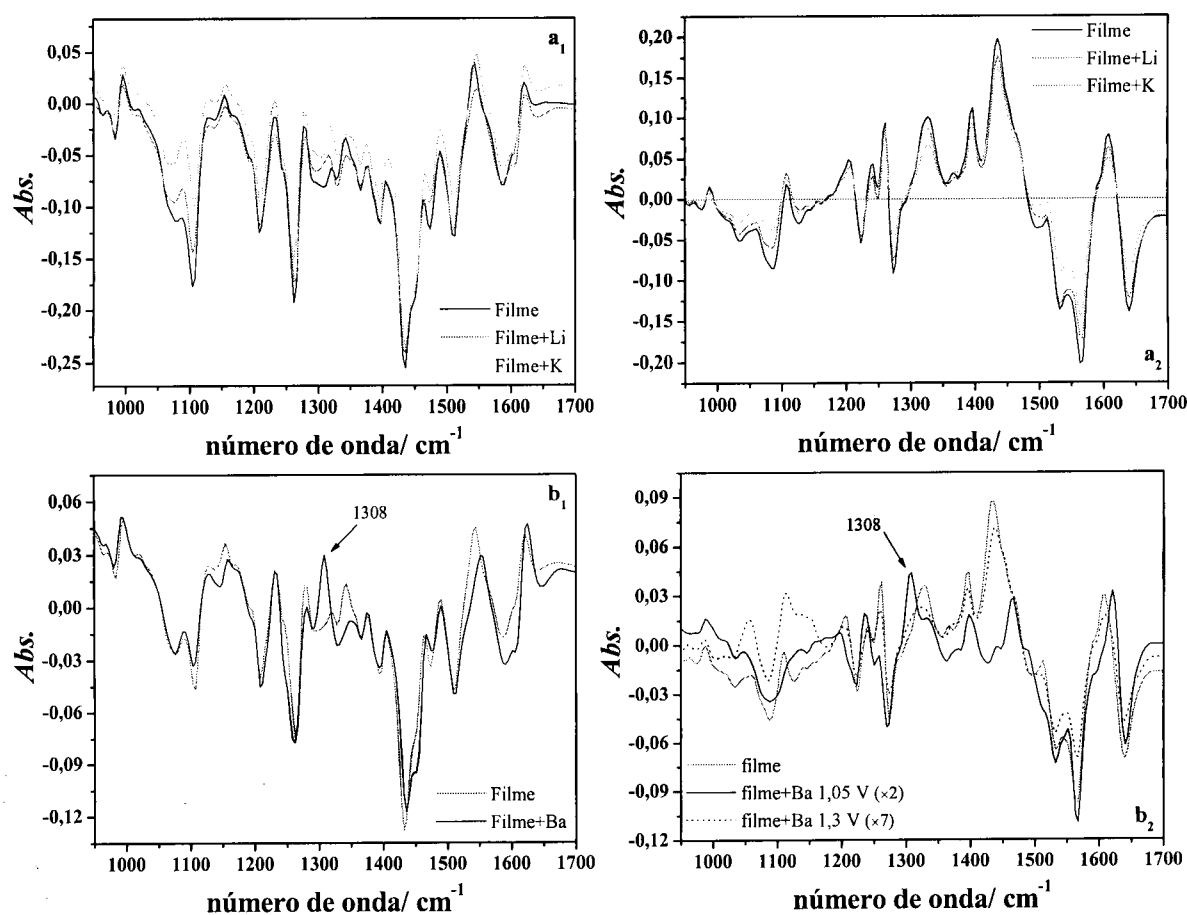


Figura 10.10: Espectros diferenciais de infravermelho *in situ* de filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência, e na presença de LiClO_4 e KClO_4 (**a**) e de $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ (**b**). Para o filme na ausência de cátions: (**a**₁) Espectros adquiridos a 0,70 V e referenciados a 0,0 V e (**a**₂) Espectros adquiridos a 1,3 V e referenciados a 0,70 V. Para os filmes na presença de cátions: (**a**₁) Espectros adquiridos a 0,80 V e referenciados a 0,0 V e (**a**₂) espectros adquiridos a 1,3 V e referenciados a 0,80 V, (**b**₁) espectros adquiridos a 0,95 V e referenciados a 0,0 V e (**b**₂) espectros adquiridos a 1,05 e 1,3 V e referenciados a 0,95 V e 1,05 V, respectivamente.

Observa-se que os filmes contendo catiões lítio ou potássio apresentam espectros diferenciais semelhantes ao do filme na ausência de catiões nos intervalos $0,0 < E_a < 0,80$ V e $0,80 < E_a < 1,3$ V, como se pode verificar na Figura 10.10 a₁ e a₂. O filme contendo catião bário apresenta diferenças nos espectros diferenciais e, como tal, é representado à parte juntamente com os espectros do filme na ausência de catiões.

As bandas vibracionais apresentam, no caso do filme contendo catião bário, 3 comportamentos distintos ao longo do processo anódico nos intervalos: $0,0 < E_a < 0,95$ V, $0,95 < E_a < 1,05$ V e $1,05 < E_a < 1,3$ V. No intervalo de potencial $0,0 < E_a < 0,95$ V, Figura 10.10 b₁, as diferenças observadas nos espectros diferenciais relativamente ao do filme na ausência de catiões situam-se nas mesmas zonas de frequência onde ocorreu alteração após a adição do catião: diminuição de intensidade do modo de vibração a $\bar{\nu} = 1308$ cm⁻¹ e, a banda a 1544 cm⁻¹, apesar de apresentar comportamento idêntico, encontra-se deslocada para 1558 cm⁻¹. Este resultado sugere que ao longo do potencial ocorre saída de catião bário do filme demonstrada pela diminuição de intensidade do modo de vibração a $\bar{\nu} = 1308$ cm⁻¹, dado que durante a entrada do bário para o filme se verificou um ganho de intensidade deste modo de vibração. A diminuição de intensidade do modo de vibração a $\bar{\nu} = 1308$ cm⁻¹ prolonga-se no potencial até 1,05 V, quando entretanto já se iniciou uma mudança de comportamento das bandas. Os espectros diferenciais acabam por ser idênticos aos do filme na ausência de catião apenas a potenciais próximos de 1,3 V. Nesta altura grande parte do catião deve ter saído do filme e, como tal, este apresenta as características vibracionais do filme na ausência de catiões.

No caso do filme contendo catião lítio, não se detecta a saída do catião do filme como se observou para o caso do filme contendo bário. Esta situação pode ser devida a uma pequena quantidade de catião no interior do filme ou, a uma menor interacção no local receptor uma vez que o desvio da banda a 1324 cm⁻¹ foi menor.

A alteração do valor de potencial ao qual se verificam os diferentes comportamentos das bandas vibracionais, de 0,0 a 0,70 a 1,3 V para o filme na ausência de catiões para 0,0 a 0,80 a 1,3 V para os filmes contendo catião lítio ou potássio, e para 0,0 a 0,95 a 1,05 a 1,3 V para o filme contendo catião bário, é uma consequência da deslocação do processo electroquímico para potenciais mais positivos. Na Figura 10.11 representa-se a absorvância do modo de vibração a 1432 cm⁻¹ em função do potencial para o filme na ausência e na presença de catião bário e os respectivos voltamogramas cíclicos. Observa-se que o perfil apresentado pela banda está intimamente relacionado com o processo

electroquímico do filme à semelhança do observado anteriormente para as bandas electrónicas dos espectros de Uv-Vis de filmes semelhantes.

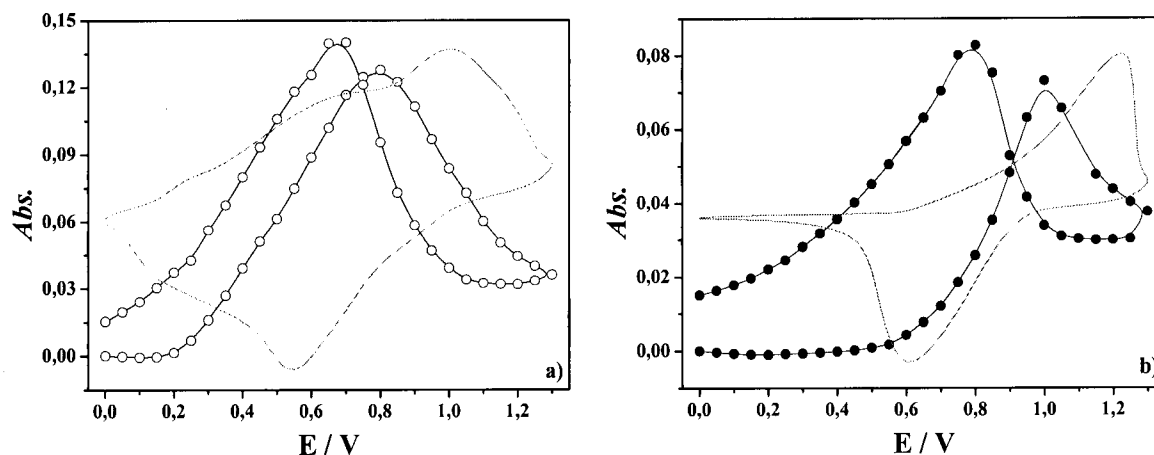


Figura 10.11: Representação da intensidade da banda a 1432 cm^{-1} obtida a partir dos espectros diferenciais do filme de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença de bário.

10.3- CONCLUSÕES

Os estudos efectuados por FTIR *in situ* em modo de transmitância a filmes de poli[Ni(3-MeOsaltMe)] na ausência e na presença dos cátions bário, lítio e potássio, mostraram que o processo de condução é baseado no ligando, identificando-se para todos os filmes os mesmos transportadores de carga observados por espectroscopia electrónica.

A adição de cátions aos filmes de níquel provocou alterações nos modos vibracionais do filme a $\bar{\nu} = 1324$ e 1540 cm^{-1} , indicando que ocorre interacção dos cátions na pseudo coroa do filme, dado que nesta região ocorrem as absorções dos modos de vibração de alongamento das ligações C-C e C-O. O deslocamento ocorreu para menores energias sendo mais significativo para o cátion bário.

Ao longo do processo de oxidação verificou-se a saída do cátion bário do filme, já que no estado oxidado o espectro vibracional é idêntico ao do filme na ausência de cátions.

CAPÍTULO 11

Considerações Finais

Neste Capítulo apresentam-se as conclusões gerais deste trabalho e as perspectivas de trabalho futuro.

11.1- CONCLUSÕES GERAIS

A electropolimerização oxidativa de soluções de complexos de níquel e de cobre com bases de Schiff funcionalizadas com grupos metoxilo, $[M(3\text{-MeOsaltMe})]$, originou filmes poliméricos electroactivos à superfície de eléctrodos de platina e de ITO. A caracterização electroquímica das interfaces modificadas resultantes, em solução de TBAP/ CH_3CN , mostrou que ambos os filmes eram bastante estáveis, dado que mantinham as suas propriedades químicas e electroquímicas após numerosos ciclos de varrimento de potencial. Os filmes apresentaram um processo electroquímico de oxidação baseado no ligando, demonstrado pelo número de oxidação fraccionário, pela existência de IRAV's no espectros de infravermelho e de bandas electrónicas durante o varrimento de potencial atribuídas aos transportadores de carga (polarões). A deposição dos filmes de cobre apresentou uma maior eficiência relativamente aos filmes de níquel, confirmada pelos maiores valores de massa depositada e pelos valores de grau de cobertura electroactiva.

A adição de sais de perclorato dos catiões representativos (Li^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ba^{2+}) às interfaces modificadas de níquel e de cobre originou alteração significativa das suas propriedades electroquímicas, sugerindo a existência de interacção dos catiões com os filmes. Observou-se uma diminuição de intensidade de corrente dos processos anódicos nos voltamogramas cíclicos dos filmes na presença de catiões, e o aparecimento de um novo pico anódico, que aumentava de intensidade de corrente com o aumento da concentração de catião em solução. Este novo pico foi considerado com sonda do catião no filme e apresenta um valor de potencial dependente do catião: para os catiões alcalino-terrosos o valor é mais positivo ($E_{\text{pa}} \sim 0,8 \text{ V}$ a $0,9 \text{ V}$), enquanto que para os catiões alcalinos o valor do potencial de pico ocorre a $E_{\text{pa}} \sim 0,6 \text{ V}$ e $0,7 \text{ V}$ para os filmes de cobre e níquel, respectivamente. As alterações na parte catódica dos voltamogramas não foram tão significativas. A grandeza da resposta electroquímica dos filmes na presença de catiões é dependente da espessura do filme, assim como da concentração de catião em solução. Foi observada uma maior sensibilidade em ambos os casos para o catião bário e concluiu-se que os filmes apresentam uma selectividade em termos de carga.

A presença dos catiões no filme foi confirmada pelos espectros de XPS adquiridos *ex situ*, que apresentaram sinal nas regiões dos elementos Ba, Mg e K para os filmes contendo os respectivos catiões.

Os estudos efectuados a potencial constante a filmes de níquel na presença de catião bário sugeriram que o catião sai do filme ao longo da sua oxidação. A comparação dos espectros electrónico e vibracional de filmes na presença de catião no estado reduzido e no estado oxidado confirmaram estes resultados: nos espectros do estado reduzido verificava-se em ambos os casos deslocamento no máximo de absorvância de algumas bandas, enquanto que no estado oxidado os espectros dos filmes na ausência e na presença de catiões são idênticos.

Por outro lado, o consecutivo varrimento potenciodinâmico dos filmes contendo catiões, em soluções de electrólito de suporte isentas de catião, leva ao desaparecimento das ondas voltamétricas características dos filmes na presença de catiões até à observação de um voltamograma cíclico estável semelhante ao inicial na ausência de catiões. As mesmas conclusões foram obtidas com os espectros electrónicos e de infravermelho onde se observou um retorno às propriedades electrónicas/vibracionais típicas do filme sem catiões, concluindo-se assim que o processo de reconhecimento, é portanto reversível por varrimento de potencial em solução isenta de catiões.

As experiências efectuadas com um filme polimérico, poli[M(saltMe)], baseado em complexos de níquel e cobre não funcionalizados com grupos metoxilo (e consequentemente sem a pseudo coroa na sua estrutura), mostraram que não ocorrem alterações das propriedades electroquímicas na presença dos catiões; estes resultados foram a prova de que os catiões se alojam na pseudo coroa da estrutura polimérica dos filmes de poli[M(3-MeOsaltMe)]. O deslocamento observado no espectro XPS de alta resolução da região O1s, assim como o deslocamento do modo de vibração a 1324 cm^{-1} (zona de absorção das vibrações associadas à ligação C-O) no espectro vibracional, confirmam que a pseudo coroa formada pelos átomos de oxigénio do grupo metoxilo e pelos átomos de oxigénio ligados ao centro metálico, é o local de interacção dos catiões no filme.

Não foi possível detectar alterações da morfologia dos filmes, avaliada por SEM e AFM após a adição de catiões aos filmes.

O estudo das espécies transferidas ao longo do processo de oxidação-redução por EQCM mostrou que as espécies transferidas para a manutenção da electroneutralidade do filme dependem da presença dos catiões no filme/solução. Assim, um filme na ausência de catiões apresenta um aumento de massa durante o processo de oxidação do filme resultante

da entrada de iões ClO_4^- da solução para o filme. Quando o filme contém catiões, observa-se em primeiro lugar uma diminuição de massa que foi atribuída à saída de espécies catiónicas do filme, podendo observar-se ou não dependendo do catião, um aumento de massa posterior, ainda durante a oxidação. Por outro lado, a concentração do catião em solução e no filme é um factor determinante nas espécies envolvidas no processo de compensação de carga. O filme poli[Ni(saltMe)], que não possui pseudo coroa, não apresentou diferenças significativas no processo de compensação de carga, na presença de catiões, confirmando-se mais uma vez que a pseudo coroa é o local receptor dos catiões no interior do filme.

Foram também depositados filmes de níquel e cobre a partir de soluções de complexo contendo os percloratos dos catiões alcalinos e alcalino-terrosos. Os filmes resultantes apresentaram-se igualmente estáveis; no entanto, verificou-se que o complexo de níquel na presença de catiões alcalino-terrosos possui uma menor eficiência de polimerização, especialmente no caso de catião bário em solução. No caso do complexo de cobre em solução com catiões, não se observaram diferenças na polimerização, obtendo-se graus de cobertura electroactiva semelhantes às dos filmes preparados na ausência de catiões em condições idênticas. Os filmes de níquel preparados na presença de catião bário para além de um menor grau de cobertura electroactiva, apresentaram uma menor densidade de grânulos nas imagens de SEM, e as imagens de AFM mostraram que nestes filmes os grânulos tinham menores dimensões. Verificou-se ainda a inibição do crescimento do filme na presença de bário durante a monitorização da variação de massa ao longo da deposição do filme por EQCM.

Os resultados obtidos mostraram que as interfaces modificadas apresentam reconhecimento para os catiões representativos estudados, com selectividade de carga, sendo o processo de reconhecimento reversível por varrimento de potencial numa solução isenta de catiões; esta é uma característica fundamental para aplicações no âmbito do desenvolvimento de sensores químicos. Não foi detectada qualquer influência do metal de transição no processo de reconhecimento dos catiões.

11.2- PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

O trabalho a desenvolver futuramente poderá enquadrar-se em duas áreas distintas nomeadamente, o esclarecimento de alguns aspectos deste trabalho que não puderam ser

completados e a utilização de algumas das conclusões obtidas para a concepção de novos filmes poliméricos com propriedades de reconhecimento.

No primeiro ponto, salienta-se a utilização da técnica de efeito de miragem (Probe Beam Deflexion, PBD) para a distinção das espécies (aniónicas ou cationicas) que são trocadas ao longo do processo de oxidação-redução, uma vez que os estudos por EQCM não permitiram por si só, a atribuição inequívoca do tipo de espécies transferidas para a compensação de carga do filme ao longo do processo de oxidação-redução. O estudo da variação de espessura durante o varrimento de potencial efectuado por elipsometria, poderia também fornecer algumas informações importantes sobre a transferência de espécies.

Relativamente ao segundo ponto, seria de grande interesse a funcionalização dos complexos do tipo *salen* com outros grupos receptores, nomeadamente grupos éter coroa, no sentido de se avaliarem as selectividades do filme relativamente ao tamanho iónico e carga. A alteração do centro metálico poderá ser explorada para a obtenção de interfaces cujo processo electroquímico não interfira com o pico sonda das espécies detectadas.

CAPÍTULO 12
Bibliografía

1. D. Chen, A. Martel, *Inorg. Chem.*, **1987**, 26, 1026.
2. R. H. Holm, G. W. Everett, A. Chacravorty, *Prog. Inorg. Chem.*, **1966**, 7, 183.
3. D. Sawyer, J. Roberts, *Experimental Electrochemistry for Chemists*, Wiley & Sons, New York, **1974**.
4. J. F. Moulder, W. F. Stikle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics, **1995**.
5. Y. Xie, P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.*, **1990**, 2, 293.
6. A. Sevcik, *Czech. Chem. Common.*, **1948**, 20, 327.
7. P. Daum, J. R. Lenhard, D. Rolison, R. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 4649.
8. P. Daum, R. Murray, *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 389.
9. N. Oyama, T. Ohsaka, *Molecular Design of Electrode Surface*, Ed. R. W. Murray, Wiley & Sons, New York, **1992**, Cap8.
10. K. A. Goldsby, *J. Coord. Chem.*, **1988**, 19, 83.
11. C. E. Dahm, D. G. Peters, J. Simonet, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 410, 163.
12. M. Vilas-Boas, C. Freire, B. Castro, A. R. Hillman, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102, 8533.
13. M. Vilas-Boas, I. C. Santos, M. J. Henderson, C. Freire, A. R. Hillman, E. Vieil, *Langmuir*, **2003**, 19, 7460.
14. F. Bedioui, M. Voisin, J. Devynck, C. Bied-Charreton, *J. Electroanal. Chem.*, **1991**, 297, 257.
15. C. R. Martin, I. Rubinstein, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 4817.

16. P. N. Bartlett, *Biosensors – Fundamentals and Applications*, Oxford University Press, Oxford, **1987**, Cap. 13.
17. D. M. Kelly, J. G. Vos, *Electroactive Polymer Electrochemistry Part 2: Methods and Applications*, Ed. M. E. G. Lyons, Plenum, New York, **1994**, Cap8.
18. M. Vilas-Boas, C. Freire, B. Castro, P. A. Christensen, A. R. Hillman, *Inorg. Chem.*, **1997**, *36*, 4919.
19. M. Martins, M. V. Boas, B. Castro, A. R. Hillman, C. Freire, *Electrochimica Acta*, **2005**, *51*, 304.
20. M. E. G. Lyons, *Electroactive Polymer Electrochemistry Part 1: Fundamentals*, Ed. M. E. G. Lyons, Plenum Press, New York, **1994**, Cap. 1.
21. C. D. Paulse, P. D. Pickup, *J. Phys. Chem.*, **1988**, *92*, 7002.
22. R. F. Lane, A. T. Hubbard, *J. Phys. Chem.*, **1973**, *77*, 1401.
23. A. K. Covington, H. Grey, P. M. Kelly, K. I. Kinneer, J. C. Lockhart, *Analyst*, **1988**, *113*, 895.
24. G. J. Moody, *Analyst*, **1989**, *114*, 15.
25. P. D. Beer, *Adv. Inorg. Chem.*, **1992**, *39*, 79.
26. P. D. Beer, *Chem. Soc. Rev.*, **1989**, *18*, 409.
27. G. Zotti, G. Schiavon, A. Berlin, G. Pagani, *Chem. Mater.*, **1993**, *5*, 620.
28. K. Meerholz, J. Heinze, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, **1990**, *29*, 692.
29. J. Roncali, L. H. Shi, F. Garnier, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 8983.
30. S. Servagent, E. Vieil, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *280*, 227.
31. M. Vilas-Boas, M. J. Henderson, C. Freire, A. R. Hillman, E. Vieil, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *7*, 1160.

32. C. Sousa, Reconhecimento de Metais Representativos e de Lantanídeos por Complexos de Metais de Transição com Bases de Schiff Funcionalizadas, Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, Porto, **2001**.
33. M. Vilas-Boas, C. Freire, B. Castro, P. A. Christensen, A. R. Hillman, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 139.
34. P. D. Beer, P. A. Gale, G. Z. Chen, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, *3*, 185.
35. P. D. Beer, C. G. Crane, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 2649.
36. P. D. Beer, O. Kocian, R. J. Mortimer, C. Ridgway, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 1460.
37. P. D. Beer, Z. Chen, M. G. B. Drew, A. J. Pilgrim, *Inorg. Chim. Acta*, **1994**, *225*, 137.
38. P. D. Beer, K. Y. Wild, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 775.
39. Z. Chen, A. J. Pilgrim, P. D. Beer, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, *444*, 209.
40. J. C. Moutet, E. Saint-Aman, E. M. Ungureanu, V. Arion, N. Gerbeleu, M. Revenco, *Electrochim. Acta*, **2001**, *46*, 2733.
41. J. C. Moutet, E. Saint-Aman, I. Ion, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *415*, 187.
42. I. Ion, J. C. Moutet, A. Popescu, E. Saint-Aman, L. Tomazeswski, I. Gautier-Luneau, *J. Electroanal. Chem.*, **1997**, *440*, 145.
43. A. V. Bajaj, N. S. Poonia.
44. A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier, New York, **1984**.
45. G. Maki, *J. Chem. Phys.*, **1958**, *29*, 1129.
46. S. M. Dale, A. Glidle, A. R. Hillman, *J. Mater. Chem.*, **1992**, *2*, 99.
47. P. D. Beer, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 71.

48. H. O. Finklea, *Electroanalytical Chemistry*, Ed A. J. Bard e I. Rubinstein, Marcel Dekker, New York, **1996**, Vol. 19.
49. J. S. Facci, *Molecular Design of Electrode Surfaces - Techniques of Chemistry*, Ed. R. W. Murray, Wiley, New York, **1992**, Vol. 21.
50. L. M. Goldenberg, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 379, 3.
51. L. Zhang, L. A. Godinez, T. Lu, G. W. Gokel, A. E. Kaifer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 235.
52. H. Ju , D. Leech, *Langmuir*, **1998**, 14, 300.
53. R. C. Sabapathy, S. Bhattacharyya, W. E. Cleland, Jr., C. L. Hussey, *Langmuir*, **1998**, 14, 3797.
54. M. W. J. Beulen, F. C. J. M. van Veggel ,D. N. Reinhoudt, *Chem. Commun.*, **1999**, 503.
55. S. Nagase, M. Kataoka, R. Naganawa, R. Komatsu, K. Odashima , Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, **1990**, 62, 1252.
56. M. Sugawara, K. Kojima, H. Sazawa , Y. Umezawa, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 2842.
57. K. Odashima, M. Sugawara , Y. Umezawa, *Interfacial Design and Chemical Sensing*, ACS Symposium Series, Ed. T. E. Mallouk e D. J. Harrison, American Chemical Society, Washington DC, **1994**, Vol. 561.
58. N. Nakashima, T. Tagushi, Y. Takada, K. Fujio, M. Kunitake , O. Manabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1991**, 231.
59. N. Nakashima , T. Tagushi, *Interfacial Design and Chemical Sensing*, ACS Symposium Series, Ed. T. E. Mallouk e D. J. Harrison, American Chemical Society, Washington DC, **1994**, Vol. 561.

60. K. Takehara, Y. Ide, M. Aihara , E. Obuchi, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1992**, 29, 103.
61. K. Takehara, Y. Ide , M. Aihara, *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **1992**, 29, 113.
62. K. Takehara, M. Aihara , N. Ueda, *Electroanalysis*, **1994**, 6, 1083.
63. S. Flink, B. A. Boukamp, A. van den Berg, F. C. J. M. van Veggel , D. N. Rheinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 4652.
64. S. Iiyama, Y. Miyazaki, K. Hayashi, K. Toko, K. Yamafuji, H. Ikezaki , K. Sato, *Sens. Mater.*, **1992**, 4, 21.
65. Y. Miyazaki, K. Hayashi, K. Toko, K. Yamafuji , N. Nakashima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1992**, 31, 1555.
66. J. Roncali, R. Garreau, D. Delabouglise, F. Garnier, M. Lemaire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1989**, 679.
67. L. H. Shi, F. Garnier, J. Roncali, *Synth. Met.*, **1991**, 547, 41.
68. M. Lemaire, R. Garreau, J. Roncali, D. Delabouglise, H. K. Youssofi, F. Garnier, *New J. Chem.*, **1989**, 13, 863.
69. T. M. Swager, M. J. Marsella, *Adv. Mater.*, **1994**, 6, 595.
70. L. H. Shi, F. Garnier, J. Roncali, *Solid State Commun.*, **1991**, 77, 811.
71. P. N. Bartlett, A. C. Benniston, L. Y. Chung, D. H. Dawson, P. Moore, *Electrochim. Acta*, **1991**, 36, 1377.
72. P. Bäuerle, S. Scheib, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 848.
73. P. Bäuerle, G. Götz, M. Hiller, S. Scheib, T. Fischer, U. Segelbacher, M. Bennati, A. Grupp, M. Mehring, M. Stoldt, C. Seidel, F. Geiger, H. Schweizer, E. Umbach, M. Schmelzer, S. Roth, H. J. Egelhaaf, D. Oelkrug, P. Emele, H. Port, *Synth. Met.*, **1993**, 61, 71.

74. H. K. Youssoufi, M. Hmyene, F. Garnier, D. Delabouglise, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 1550.
75. F. Garnier, H. Korri, M. Hmyene, A. Yassar, *Polym. Prepr.*, **1994**, 35, 205.
76. H. K. Youssoufi, A. Yassar, S. Baïteche, M. Hmyene, F. Garnier, *Synth. Met.*, **1994**, 67, 251.
77. P. Bäuerle, S. Scheib, *Acta Polym.*, **1995**, 46, 124.
78. G. Rimmel, P. Bäuerle, *Synth. Met.*, **1999**, 102, 1323.
79. A. Ion, I. Ion, A. Popescu, M. Ungureanu, J. C. Moutet, E. Saint-Aman, *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 711.
80. J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 3.
81. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017.
82. C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1021.
83. J. M. Lehn, *Structure and Bonding*, Springer Verlag, Berlin, **1973**.
84. J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 89.
85. D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1988**, 27, 1009.
86. F. Vögtle, H. Sieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1977**, 16, 396.
87. J. J. Christensen, J. O. Hill, R. M. Izatt, *Science*, **1971**, 174, 459.
88. J. J. Christensen, D. J. Eatough, R. M. Izatt, *Chem. Rev.*, **1974**, 74, 351.
89. N. S. Poonia, A. V. Bajaj, *Chem. Rev.*, **1979**, 79, 389.
90. I. M. Kolthoff, *Anal. Chem.*, **1979**, 51, 1R.
91. G. W. Gokel, H. D. Durst, *Synthesis*, **1976**, 168.

92. M. Takagi, H. Nakamura, *J. Coord. Chem.*, **1986**, 15, 53.
93. C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1972**, 11, 16.
94. C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 386.
95. H. K. Frensdorff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1971**, 93, 600.
96. G. W. Gokel, D. M. Goli, C. Minganti, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 6786.
97. Y. Miyazaki, T. Yamamoto, *Chem. Lett.*, **1994**, 41.
98. Y. Miyazaki, T. Yamamoto, *Synth. Met.*, **1995**, 69, 317.
99. D. Delabouglise, F. Garnier, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 91.
100. H. Korri-Youssoufi, M. Hmyene, A. Yassar, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, 406, 187.
101. J. Simonet, Y. Gache, N. Simonet, *Patente Francesa (EDF)*, N° 9308789, **1993**.
102. B. Fabre, P. Marrec, J. Simonet, *J. Electrochem. Soc.*, submitted.
103. J. Rault-Berthelot, M. Massaoudi, C. Rozé, *J. Electroanal. Chem.*, **1995**, 388, 187.
104. J. S. Foos, S. M. Degnan, D. G. Glennon, X. Beebe, *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 2530.
105. P. D. Beer, O. Kocian, R. J. Mortimer, C. Ridgway, *Analyst*, **1992**, 117, 1247.
106. P. D. Beer, O. Kocian, R. J. Mortimer, C. Ridgway, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, 89, 333.
107. R. G. Nuzzo, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 4481.
108. J. M. Lehn, *Science*, **1993**, 260, 1762.

109. L. Haüssling, H. Ringsdorf, E. J. Schmitt, W. Knoll, *Langmuir*, **1991**, *7*, 1837.
110. D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, *35*, 1155.
111. M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 1171.
112. S. Steinberg, Y. Tor, E. Sabatani, I. Rubinstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 5176.
113. I. Rubinstein, S. Steinberg, Y. Tor, H. Shanzer, J. Sajiv, *Nature (London)*, **1988**, *332*, 426.
114. T. M. Rojas, R. Königer, J. F. Stoddart, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 336.
115. C. Henke, C. Steinem, A. Janshoff, G. Steffan, H. Luftmann, M. Sieber, H. J. Galla, *Anal. Chem.*, **1996**, *68*, 3158.
116. A. Friggeri, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Langmuir*, **1998**, *14*, 5457.
117. B. H. Huisman, D. M. J. Rudkevich, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 3523.
118. B. H. Huisman, E. U. Thoden van Velzen, F. C. J. M. van Veggel, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 3273.
119. F. Arias, L. A. Godínez, S. R. Wilson, A. E. Kaifer, L. Echegoyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6086.
120. Y. Miura, S. Kimura, Y. Imanishi, J. Umemura, *Langmuir*, **1998**, *14*, 2761.
121. S. Flink, C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 6515.
122. N. J. Van der Veen, S. Flink, M. A. Deij, R. J. M. Egberink, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, 6112.

123. S. Flink, H. Sconherr, G. J. Vancso, F. A. J. Geurts, K. G. C. van Leerdam, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **2000**, 2141.
124. A. J. Moore, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, M. C. Petty, P. Monkman, C. Marengo, J. Yarwood, M. J. Joyce, S. N. Port, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 395.
125. A. J. Moore, L. M. Goldenberg, M. R. Bryce, M. C. Petty, J. Moloney, J. A. K. Howard, M. J. Joyce, S. N. Port, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 8269.
126. P. L. Boulas, M. Gomez-Kaifer, L. Echegoyen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1998**, *37*, 216.
127. A. E. Kaifer, S. Mendoza, *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Ed. G. W. Gokel, Elsevier, Oxford, **1996**, Vol. 1.
128. A. E. Kaifer, L. Echegoyen, *Redox Control of Cation Binding in Macrocyclic Systems*, Ed. Y. Inoue e G. W. Gokel, Marcel Dekker, New York, **1990**.
129. T. E. Edmonds, *Chemical Sensors*, Ed. T. E. Edmonds, Blackie, Glasgow, **1988**.
130. J. Osteryoung, J. J. O'Dea, *Electroanalytical Chemistry*, Ed. A. J. Bard, Marcel Dekker, New York, **1987**.
131. P. D. Beer, P. A. Gale, Z. Chen, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **1998**, *31*, 1.
132. C. Miller, P. Cuendet, M. Grätzel, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, *278*, 175.
133. I. K. Lednev, M. C. Petty, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 615.
134. M. J. Marsella, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 122.
135. M. J. Marsella, T. M. Swager, *Polym. Prepr.*, **1994**, *35*, 271.
136. T. M. Swager, M. J. Marsella, Q. Zhou, M. B. Goldfinger, *Pure Appl. Chem. A*, **1994**, *31*, 1893.
137. M. J. Marsella, R. J. Newland, T. M. Swager, *Polym. Prepr.*, **1995**, *36*, 594.

138. M. J. Marsella, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 9347.
139. M. J. Marsella, P. J. Carroll, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 9832.
140. T. M. Swager, M. J. Marsella, L. K. Bicknell, Q. Zhou, *Polym. Prepr.*, **1994**, *35*, 206.
141. K. Tohda, S. Amemiya, T. Ohki, S. Nagahora, S. Tanaka, P. Buhlmann, Y. Umezawa, *Isr. J. Chem.*, **1997**, *37*, 267.
142. D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 2537.
143. S. Wang, R. M. Leblanc, F. Arias, L. Echegoyen, *Langmuir*, **1997**, *13*, 1672.
144. N. Ikeo, Y. Iijima, N. Niimura, M. Sigematsu, T. Tazawa, S. Matsumoto, K. Kojima, Y. Nagasawa, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, JEOL, **1991**.
145. C. D. Wagner, D. E. Bickham, *NIST X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database*, NIST, **1989**.
146. E. Adem, *XPS and Auger Handbook*, FISON Instruments Surface Science, **1991**.
147. J. P. Eberhardt, *Structural and Chemical analysis of Materials*, Wiley, Chichester, **1991**, parte 5
148. C. P. M. Sá, *Caracterização Morfológica, Microestrutural, e Micrianalítica de Materiais por: Microscopia electrónica de varrimento – SEM e microanálise por Raios X–EPMA: EDS/WDS*, CEMUP, Porto, **2002**.
149. C. P. M. Sá, *Análise de Superfícies e Interfaces por Espectroscopia de Electrões: Espectroscopia de electrões de raios X – XPS e espectroscopia de electrões Auger – AES*, CEMUP, Porto, **2002**.
150. A. M. O. Brett, C. M. A. Brett, *Electroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações*, Livraria Almedina, Coimbra, **1996**.

151. G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **1986**, 56, 930.
152. D. Rugar, P. Hansma, *Physics Today*, **1990**, 23.
153. P. A. Christensen, A. Hamnett, *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*, Blackie Academic and Professional, Glasgow, **1994**
154. T. Riley, C. Tomlinson, *Principles of Electroanalytical Methods (Analytical Chemistry by Open Learning)*, John Willey & Sons, Londres, **1987**.
155. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications*, Wiley, Nova Iorque, **1998**.
156. M. Vilas-Boas, *Eléctrodos Modificados por Polimerização In Situ de Complexos de Níquel (II) com Bases de Schiff*, Tese de Doutoramento, Universidade do Porto, Porto, **2000**.
157. M. R. Deakin, D. A. Buttry, *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 1147.
158. D. A. Buttry, *Electroanalytical Chemistry*, Ed. A. J. Bard, **1991**, 17, 1.
159. A. R. Hillman, *Electrochemical Science and Technology of Polymers*, Ed. R. G. Lindford, Elsevier, Amesterdão, **1987**, cap. 5
160. Southampton Electrochemistry Group, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, **1990**.
161. P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, Nova Iorque, **1984**.
162. P. T. Kissinger, W. R. Heineman., *J. Chem. Educ.*, **1983**, 60, 701.
163. A. C. M. Freire, *Electrossíntese de Complexos de Níquel (III) com Bases de Schiff*, Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, **1991**.

164. M. J. S. Cardoso, *Complexos de Manganês com Bases de Schiff: Aplicação em Catálise Homogénea e Heterogénea*, Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Porto, **2003**.
165. R. W. Willman, R. D. Rocklin, R. Nowak, K. N. Kuo, F. A. Schultz, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7629.
166. A. Hamnett, A. R. Hillman, B. Bunsenges, *Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 329.
167. L. H. Guo, G. McLendon, H. Razafitrino, Y. Gao, *J. Mater. Chem.*, **1996**, *6*, 369.
168. P. H. Aubert, A. Neudeck, L. Dunsch, P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *J. Electroanal. Chem.*, **1999**, *470*, 77.
169. M. R. Deakin, D. A. Buttry, *Anal. Chem.*, **1989**, *61*, 1147.
170. D. A. Buttry, *Electroanal. Chem.*, Ed. A. J. Bard, Dekker, New York, **1991**, Vol. *17*, 1.
171. D. Buttry, M. D. Ward, *Chem Rev.*, **1992**, *92*, 1355.
172. M. D. Ward, *Phys. Electrochem.*, Ed. I. Rubinstein, Dekker, New York, **1995**, 293.
173. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Heibel, *Tunnelling through a controllable vacuum gap*, *Appl. Phys. Lett.*, **1982**, *40*, 178.
174. J. R. Smith, S. A. Campbell, G. A. Mills, *Educ. Chem.*, **1997**, *34*, 107.
175. T. K. Hansen, T. Jørgensen, P. C. Stein, J. Becher, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57*, 6403.
176. C. Yip, M. D. Ward, *Langmuir*, **1994**, *10*, 549.
177. E. Muszalska, R. Bilewicz, E. Luboch, A. Skwierawska, J. F. Biernat, *J. Inclusion Phenom.*, **1996**, *26*, 47;
178. L. M. Goldenberg, J. F. Biernat, M. C. Petty, *Langmuir*, **1998**, *14*, 1236.
179. M. T. Rojas, A. E. Kaifer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5883.

180. J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 92;
181. J. Sagiv, *Isr. J. Chem.*, **1979**, *18*, 339;
182. J. Sagiv, *Isr. J. Chem.*, **1979**, *18*, 346.
183. I. Tabushi, K. Kurihara, K. Naka, K. Yamamura , H. Hatakeyama, *Tetrahedron Lett.*, **1987**, *28*, 4299;
184. K. Yamamura, H. Hatakeyama, K. Naka, I. Tabushi , K. Kurihara, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 79.
185. O. Chailapakul , R. M. Crooks, *Langmuir*, **1993**, *9*, 884;
186. O. Chailapakul , R. M. Crooks, *Langmuir*, **1995**, *11*, 1329.
187. M. Zhao, H. Tokuhisa , R. M. Crooks, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1997**, *36*, 2596.
188. R. Bilewicz , M. Majda, *Langmuir*, **1991**, *7*, 2794;
189. R. Bilewicz, T. Samaguchi, R. V. Chamberlain II , M. Majda, *Langmuir*, **1995**, *11*, 2256.
190. G. Che , C. R. Cabrera, *J. Electroanal. Chem.*, **1996**, *417*, 155.
191. D. Mandler , I. Turyan, *Electroanalysis*, **1996**, *8*, 207.
192. S. Steinberg , I. Rubinstein, *Langmuir*, **1992**, *8*, 1183.
193. I. Turyan , D. Mandler, *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 58.
194. I. Turyan , D. Mandler, *Electrochim. Acta*, **1995**, *40*, 1093.
195. I. Turyan , D. Mandler, *Anal. Chem.*, **1997**, *69*, 894.
196. P. Qian, T. Yokoyama, O. Itabashi, T. Goto , T. Miyashita, *Thin Solid Films*, **1997**, *305*, 316.

197. Fabre, B.; Simonet, J. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 1211-1250
198. Balzani, V.; Juris, A.; Venturi, M.; Campagna, S.; Serroni, S. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 759.
199. Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *193*, 193.
200. Cosnier, S.; Deronzier, A.; Roland, J.-F. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, *285*, 133.
201. Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *New J. Chem.* **1990**, *14*, 831.
202. Deronzier, A.; Moutet, J.-C.; Zsoldos, D. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3086.
203. Lopez, C.; Moutet, J.-C.; Saint-Aman, E. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1527.
204. Zotti, G.; Zecchin, S.; Schiavon, G.; Berlin, A.; Penso, M. *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3342.
205. Wang, B.; Wasielewski, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12.
206. Zhang, Q. T.; Tour, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9624.
207. Fu, D.-K.; Xu, B.; Swager, T. M. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15487.
208. Kimura, M.; Horai, T.; Hanabusa, K.; Shirai, H. *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 459.
209. Bidan, G.; Divisia-Blohorn, B.; Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 723.
210. Bidan, G.; Divisia-Blohorn, B.; Lapkowski, M.; Kern, J.-M.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5986.
211. Malinski, T.; Ciszewski, A.; Fish, J. R.; Czuchajowski, L. *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 909.
212. Wright, J. D. *Prog. Surf. Sci.* **1989**, *31*, 1.

213. Marsella, M. J.; Newland, R. J.; Carroll, P. J.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9842.
214. Sauvage, J.-P. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 319.
215. Zhu, S. S.; Carroll, P. J.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8713.
216. Pringsheim, E.; Terpetschnig, E.; Piletsky, S. A.; Wolfbeis, O. S. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 865.
217. James, T. D.; Sandanayake, K. R. A. S.; Shinkai, S. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1911.
218. Paul, E. W.; Ricco, A. J.; Wrighton, M. S. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 1441.
219. Thackeray, J. W.; White, H. S.; Wrighton, M. S. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5133.
220. Kittlesen, G. P.; White, H. S.; Wrighton, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7389.
221. Janata, J.; Josowicz, M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 241.
222. Yang, J.-S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5321.
223. Yang, J.-S.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11864.
224. Skotheim, T. A., Elsenbaumer, R. L., Reynolds, J. R., *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed., Eds., Marcel Dekker, New York, **1998**.
225. P. D. Beer, P. A. Gale, D. K. Smith, *Supramolecular Chemistry – Oxford Chemistry Primers*, Oxford University Press, Oxford, **2003**.
226. J.-M. Lehn, *Angebot., Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, *29*, 1304.
227. G. Zilberman, *On the Structure of the Metal/Solution Interface – An EQCM Study*, Tese de Doutorado, Universidade de Tel-Aviv, Tel-Aviv, **2001**.
228. T. Noma, M. Iijima, *Anal. Chim. Acta*, **1981**, *131*, 97.

229. J. H. Kaufman, K. Kanazawa, G. B. Street, *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, 53, 2461.
230. T. Tjärnhage, M. Sharp, *Electrochim. Acta*, **1994**, 39, 623.
231. S. Myllynen, M. Wasberg, E. Eskelinen, M. Haukka, T. A. Pakkanen, *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 506, 115.
232. K. Fehér, G. Inzet, *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 3551.
233. V. Syritski, A. Öpik, O. Forsén, *Electrochim. Acta*, **2003**, 48, 1409.
234. L. P. Bauermann, P. N. Bartlett, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 1537.
235. A. R. Hillman, D. C. Loveday, S. Bruckenstein, *J. Electroanal. Chem.*, **1989**, 274, 157.
236. A. R. Hillman, M. J. Swann, S. Bruckenstein, *J. Electroanal. Chem.*, **1990**, 291, 147.
237. A. R. Hillman, D. C. Loveday, M. J. Swann, S. Bruckenstein, C. P. Wilde, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1991**, 87, 2047.
238. A. R. Hillman, D. C. Loveday, M. J. Swann, S. Bruckenstein, C. P. Wilde, *Analyst*, **1992**, 117, 1251.
239. A. R. Hillman, *Solid State Ionics*, **1997**, 94, 151.
240. C. Weidlich, K. M. Mangold, K. Jüttner, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 1547.
241. L. M. Abrantes, C. M. Cordas, E. Vieil, *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 1481.
242. A. Berlin, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, *Synthetic Metals*, **2002**, 131, 149.
243. M. Skompska, M. A. Vorotyntsev, J. Goux, C. Moise, O. Heinz, Y. S. Cohen, M. D. Levi, Y. Gofer, G. Salitra, D. Aurbach, *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 1635.
244. P. A. Christensen, A. Hamnett, *Electrochim. Acta*, **1991**, 36, 1263.

245. P. Audebert, P. Capdevielle, M. Maumy, *New J. Chem.*, **1992**, 16, 697.
246. P. Audebert, P. Hapiot, P. Capdevielle, M. Maumy, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 338, 269.
247. A. W. Bott, *Current Separations*, **1999**, 18, 79.
248. B. Bessada, C. Sousa, K. Biernacka, P. Gameiro, C. Freire, *resultado não publicados*.
249. V. M. Schmidt, *Electrochimica Acta*, **1993**, 38, 349.
250. G. Sauerbrey, *Z. Phys.*, **1959**, 155, 206.
251. J. P. Roger, D. Fournier, A. C. Boccara, *J. Phys. (Paris)*, **1983**, 44, 313.
252. R. E. Russo, F. R. MacLarnon, J. D. Spear, E. J. Cairns, *J. Electrochem. Soc.*, **1987**, 134, 2783.
253. C. M. Abrantes, M. C. Oliveira, *Química*, **1998**, 70, 7.